

STRUKTUR DER MATERIE


VII

W. GROTRIAN

GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER SPEKTREN VON ATOMEN UND IONEN MIT EIN, ZWEI UND DREI VALENZELEKTRONEN

I

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN



Digitized by the Internet Archive
in 2022 with funding from
Kahle/Austin Foundation

STRUKTUR DER MATERIE IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BORN - GÖTTINGEN UND J. FRANCK - GÖTTINGEN

VII

GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER SPEKTREN VON ATOMEN UND IONEN MIT EIN, ZWEI UND DREI VALENZELEKTRONEN

VON

DR. W. GROTRIAN

A. O. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT BERLIN
OBSERVATOR AM ASTROPHYS. OBSERVATORIUM
IN POTSDAM

ERSTER TEIL

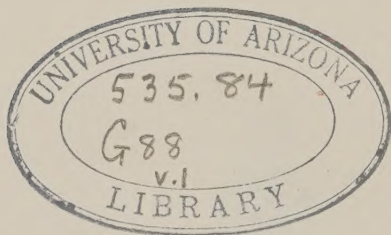
MIT 43 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1928

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1928 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

Printed in Germany



DEM ANDENKEN AN
CARL RUNGE
GEWIDMET

87192

Vorwort.

Dies Buch verdankt seine Entstehung einer Anregung, die bereits im Jahre 1924 von den Herausgebern der Sammlung „Struktur der Materie“ ausging und sowohl von CARL RUNGE in Göttingen als auch von mir aufgenommen wurde. Es bedeutete für mich eine freudige Überraschung, als mir RUNGE, mein verehrter Lehrer, den Vorschlag machte, das in Aussicht genommene Buch gemeinsam mit ihm zu verfassen. In mehreren Besprechungen wurde der Plan des Buches in großen Zügen festgelegt und eine Arbeitsteilung in der Weise vereinbart, daß ich die zunächst notwendige Anfertigung der vorgesehenen Figuren übernahm, während Runge dann bei der Abfassung des Textes entscheidend mitwirken wollte. Das Zeichnen der Figuren erwies sich als sehr viel mühsamer und erforderte wesentlich längere Zeit, als ich zunächst gedacht hatte, so daß ich erst Ende des Jahres 1926 mit dieser Arbeit wenigstens bis zu einem vorläufigen Abschluß kam.

Am 3. Januar 1927 starb CARL RUNGE plötzlich und unerwartet. Sein Tod, ein schwerer Verlust für die gesamten Naturwissenschaften, ist von mir besonders schmerzlich empfunden worden, verlor ich doch in ihm nicht nur den Lehrer und väterlichen Freund, sondern auch den Mitarbeiter an dem gemeinsamen Werk gerade in dem Augenblick, in dem seine Mitarbeit entscheidend einsetzen sollte.

Es entstand nun für mich die Frage, ob ich die Figuren, die fertig vorlagen, mit kurzen Erläuterungen, aber ohne längeren Text, also sozusagen als Figurenmappe, herausgeben, oder ob ich selbst einen Text dazu schreiben sollte. Wenn ich mich nach Überwindung mancher Hemmungen zu dem letzteren entschlossen habe, so geschah dies vor allem aus der Überlegung, daß die Figuren allein ohne Text nicht den vollen Zweck erfüllen würden,

für den sie gedacht und bestimmt waren. Zwar werden insbesondere die im zweiten Band zusammengefaßten Figuren für alle Fachgenossen fast ohne jede Erläuterung verständlich sein, aber bereits in den erwähnten Besprechungen über den Plan des Buches hatte insbesondere RUNGE darauf hingewiesen, daß diese Figuren nicht nur für den forschenden Spektroskopiker ein wünschenswertes Übersichts- und Nachschlagematerial darzustellen vermöchten, sondern auch bei entsprechender Ergänzung durch einen erläuternden Text ein anschauliches und bequemes Hilfsmittel bieten könnten, um Studenten und Anfänger in die Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren einzuführen. Obwohl es dem eigentlichen Zweck der Bücher der Sammlung „Struktur der Materie“ widerspricht, elementar belehrend zu sein, habe ich mich doch entschlossen, den obigen Gesichtspunkt für die Gestaltung des Textes entscheidend mitsprechen zu lassen. Daneben blieb aber natürlich der Wunsch bestimmend, auch dem Forscher auf dem Gebiete der Linienspektren einiges Neue zu bieten. Dies hoffe ich dadurch erreicht zu haben, daß neben den schon lange bekannten Spektren auch diejenigen behandelt werden, die erst in allerneuester Zeit analysiert worden sind. So möchte ich z. B. glauben, daß eine zusammenfassende Darstellung der aus den Spektren der „stripped atoms“ erschlossenen Gesetze vielen Forschern erwünscht sein wird.

Bei Berücksichtigung der durch diesen doppelten Zweck gegebenen Gesichtspunkte hat es sich nicht vermeiden lassen, daß die Darstellung eine gewisse Zwiespältigkeit aufweist. Im ungünstigen Sinne wirkt sich auch der Umstand aus, daß der Text zu den Figuren gemacht ist und nicht, wie es das Natürliche wäre, umgekehrt. Das hat zur Folge, daß die Dinge im Text so aufeinander folgen, wie es den aus den Figuren abzulesenden Tatsachen entspricht.

Mathematische Ableitungen habe ich, da ich kein Theoretiker bin, völlig vermieden. Es werden lediglich die Ergebnisse theoretischer Berechnungen im Resultat angegeben und zur Deutung der spektralen Gesetzmäßigkeiten herangezogen. In dieser Form werden auch die Ergebnisse der modernen Quantenmechanik an einzelnen Stellen verwertet. Im allgemeinen beschränkt sich aber die Darstellung auf eine qualitative Deutung der Gesetze auf Grund der durch das Bohrsche Atommodell gegebenen Vor-

stellungen. Gegen eine solche Verwendung desselben dürften auch beim heutigen Stande der Theorie keine Bedenken bestehen, wenn man sich nur darüber klar ist, daß die Bohrschen Elektronenbahnen als anschauliche Hilfsvorstellung, aber nicht als Realität zu bewerten sind.

Eine relativ enge Abgrenzung des Stoffes erwies sich als notwendig. Die Beschränkung auf die Spektren der Atome und Ionen mit 1, 2 und 3 Valenzelektronen war dadurch gegeben, daß nur diese einfachsten Spektren sich in der benutzten Form übersichtlich graphisch darstellen lassen. Ein Eingehen auf die komplizierten Spektren verbot sich aber auch schon deshalb, weil ihre Gesetzmäßigkeiten von F. HUND in Band IV dieser Sammlung vorzugsweise behandelt sind. Schon so hat es sich nicht vermeiden lassen, daß viele Dinge in diesem Buche besprochen werden, die auch in HUNDS Buche enthalten sind. Ich möchte aber glauben, daß diese Parallelität nicht zu weit geht, und daß insbesondere der vorliegende Band eine vielen vielleicht nicht unwillkommene Einführung bzw. Ergänzung zu Band IV dieser Sammlung darstellt. Auch zu andern Bänden dieser Sammlung hat das Buch mannigfache Beziehungen, auf die ich im Text gelegentlich hingewiesen habe. Es scheint mir nicht unzumutbar, die Figuren dieses Buches bei der Lektüre der übrigen Bände gelegentlich zur Benutzung heranzuziehen. Dies zu erleichtern war einer der Gründe, die mich veranlaßten, den wesentlichen Teil der Figuren in einem besonderen Bande zu vereinigen. Außerdem hoffe ich durch diese Anordnung erreicht zu haben, daß sich die Figuren bei der Lektüre des Textes bequem betrachten lassen. In den Text selbst sind lediglich solche Figuren aufgenommen, die nicht zu einer Serie gleichartiger Figuren gehören und nur an einer ganz bestimmten Stelle des Textes benötigt werden.

Der Verlagsbuchhandlung Julius Springer sage ich meinen besten Dank für die große Sorgfalt, die sie auf die Drucklegung und insbesondere auf die Wiedergabe der Figuren verwendet hat, wobei sie allen meinen Wünschen weitgehend entgegengekommen ist. Herrn Dr. G. RAMSAUER und meiner lieben Frau danke ich für freundliche Mithilfe bei der Durchsicht der Korrekturen.

Potsdam, im Mai 1928.

W. GROTRIAN.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Einleitung.

Seite

Das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip. S. 1. — Die Terme. S. 1. — Die Bohrsche Frequenzbedingung. S. 2. — Die atomphysikalische Deutung der Terme. S. 3. — Zweck und Art der graphischen Darstellung. S. 4.

Zweites Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit einem einzigen Elektron.

- § 1. Das Spektrum des Wasserstoffatoms ohne Berücksichtigung der Feinstruktur 7
 Die Definition einer Serie. S. 7. — Die Serien des Wasserstoffspektrums. S. 7. — Die Frequenzformel. S. 9. — Die Bohrsche Theorie des H-Atoms. S. 10. — Das Niveauschema des H-Atoms. S. 10. — Die Voltskala. S. 11.
- § 2. Das Spektrum des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Feinstruktur 13
 Die Feinstruktur der Balmerlinien. S. 13. — Die Sommerfeldsche Theorie. S. 13. — Die Quantenzahlen n und k . S. 13. — Die n_k -Klassifikation der Bahnen. S. 14. — Die Sommerfeldsche Energieformel. S. 14. — Das Niveauschema des H-Atoms in der n_k -Klassifikation. S. 15. — Der theoretische Wert von $\Delta\nu_H$. S. 16. — Die Auswahlregel für k . S. 16. — Die Linien als Übergänge zwischen den n_k -Bahnen. S. 16. — Das theoretische Niveauschema für H_α . S. 19. — Die theoretisch zu erwartende Struktur von H_α . S. 20. — Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung. S. 20. — Schwierigkeiten für die Sommerfeldsche Theorie. S. 21.
- § 3. Das Funkenspektrum des Heliums 22
 Die Serien des He^+ -Spektrums. S. 22. — Die Bohrsche Theorie des He^+ -Spektrums. S. 23. — Das vollständige Niveauschema des He^+ -Ions. S. 23. — Das Niveauschema des He^+ von den zwei-quantigen Bahnen an. S. 24. — Das Niveauschema für $\lambda = 4686$. S. 25. — Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung. S. 25.
- § 4. Die Dublettstruktur der Spektren von H und He^+ . . 26
 Der historische Gang der Entwicklung. S. 26. — Die Hypothese des rotierenden Elektrons. S. 27. — Die Quantenzahlen l und j .

S. 28. — Die $n_{l,j}$ -Klassifikation der Atomzustände. S. 29. — Die Energieformel. S. 29. — Das Niveauschema des H-Atoms mit Dublettstruktur. S. 31. — Die Auswahlregel für j . S. 32. — Die Übergänge zwischen den Niveaus. S. 32. — Die Feinstruktur von H_{α} . S. 32. — Die Intensitäten der Feinstrukturkomponenten. S. 33. — Das Niveauschema des He^+ mit Dublettstruktur. S. 35. — Die Struktur von $\lambda = 4686$. S. 35. — Hypothetische, sehr langwellige Spektrallinien in den Spektren von H und He^+ . S. 37.

Drittes Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit einem Valenzelektron.

§ 1. Die Seriengesetze, erläutert am Bogenspektrum des Lithiums 38

Die Termformeln. S. 39. — Das Schema der Haupt-, Neben- und Bergmannserien. S. 40. — Die graphische Darstellung des Serienverlaufs nach MADELUNG. S. 42. — Die Werte der Grenzterme. S. 44. — Die Paschenschen Termsymbole. S. 45. — Das Niveauschema des Li-Bogenspektrums. S. 46. — Die Skala der effektiven Quantenzahlen. S. 47. — Entstehung und Eigenschaften der Serien. S. 48. — Die Zuordnung der Quantenzahlen k und n zu den Termen. S. 49. — Laufzahlen oder Hauptquantenzahlen zur Bezeichnung der Terme? S. 50.

§ 2. Die Dublettstruktur der Alkali-Bogenspektren 52

Das Na-Spektrum und die Duplizität der p -Terme. S. 52. — Das Niveauschema des Na-Spektrums. S. 53. — Die Duplizität der d -Terme. S. 54. — Die verbotenen Linien $\nu = 1s - md$. S. 54. — Die Struktur des zusammengesetzten Dubletts. S. 55. — Die inneren Quantenzahlen j der p - und d -Terme. S. 56. — Struktur und j -Werte der f -Terme. S. 57. — Regelrechte und verkehrte Terme. S. 57. — Die j -Werte der s -Terme. S. 58. — Die qualitativen Intensitätsregeln. S. 59. — Die quantitativen Intensitätsgesetze. S. 60. — Der Intensitätsabfall innerhalb einer Serie. S. 61. — Die modellmäßige Deutung der Alkali-Dublettspektren. S. 61. — Die Russell-Saundersschen Termsymbole. S. 63. — Die Termsymbole bei H und He^+ . S. 63.

§ 3. Die alkaliähnlichen Funkenspektren 65

Die Bezeichnung der Bogen- und Funkenspektren. S. 65. — Der spektroskopische Verschiebungssatz. S. 66. — Die äußere Kernladungszahl. S. 68. — Die Größe der Terme. S. 68. — Die spektrale Lage der Linien. S. 68. — Terme und Serien mit großen Werten von k bzw. l . S. 69. — Die Niveaufiguren der alkaliähnlichen Funkenspektren. S. 70. — Kombinationslinien und Kombinationsserien. S. 72. — Die Aufspaltung der Terme. S. 73.

§ 4. Die Bogenspektren von Cu, Ag und Au und die ihnen ähnlichen Funkenspektren 73

Viertes Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen.

- § 1. Die Bogenspektren der Erdalkalien 75
 Das Singulett-System bei Mg I. S. 75. — Das Triplett-System bei Mg I. S. 76. — Das Bogenspektrum des Ca. S. 78. — Die Struktur der Linien in der I. Nebenserie. S. 80. — Das zusammengesetzte Triplett der I. Nebenserie. S. 80. — Die inneren Quantenzahlen der *s*-, *p*- und *d*-Triplett-Terme. S. 81. — Die Bergmannserie des Ca I. S. 82. — Das zusammengesetzte Triplett der Bergmannserie bei Sr I. S. 83. — Das Spektrum Ba I. S. 84. — Das Spektrum Be I. S. 84. — Die Intensitäten der Triplettlinien. S. 85.
- § 2. Die erdalkaliähnlichen Funkenspektren 86
 Die Spektren B II und C III. S. 86. — Die Spektren Al II bis S V. S. 86. — Die Anomalie der *f*-Terme des Al II-Spektrums. S. 86. — Die Struktur des zusammengesetzten Triplets in der Bergmannserie von Al II. S. 87.
- § 3. Die Bogenspektren von Zn, Cd, Hg und die analogen Funkenspektren 89
 Die Singulett-Triplett-Struktur. S. 89. — Das Hg-Bogenspektrum. S. 89. — Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettssystem. S. 90. — Die *j*-Werte der Singulett-Terme. S. 91. — Die Russell-Saundersschen Symbole für die Singulett- und Triplett-Terme. S. 92. — Die modellmäßige Deutung der Singulett-Triplett-Struktur. S. 92.
- § 4. Die Anregung des Hg-Spektrums durch Einstrahlung und verwandte Erscheinungen 96
 Die Versuche von FÜCHTBAUER. S. 96. — Die Versuche von WOOD. S. 98. — Stöße zweiter Art. S. 99. — Sensibilisierte Fluoreszenz. S. 100. — Metastabile Atome. S. 101. — Die „verbotenen“ Hg-Linien $\lambda = 2269,8$ und $2655,58 \text{ \AA}$. S. 101. — Die Bowensche Erklärung für das Auftreten der „verbotenen“ Linien. S. 103. — Zusammenstöße zwischen metastabilen Hg-Atomen und N_2 -Molekülen oder A-Atomen. S. 105. — Zusammenstöße zwischen metastabilen Hg-Atomen und unerregten Hg-Atomen. S. 106. — Übergangswahrscheinlichkeit und Absorption „verbotener“ Linien. S. 106.
- § 5. Das Bogenspektrum des Heliums und das Funkenspektrum des Lithiums 108
 Das He-Bogenspektrum vom Ultraroten bis zu $\lambda = 2600 \text{ \AA}$ (Parhelium und Orthohelium). S. 108. — Die scheinbaren Dubletts des Orthoheliums. S. 109. — Das Intensitätsverhältnis der Orthoheliumlinien. S. 110. — Der Nachweis der Triplettstruktur der Orthoheliumlinien. S. 111. — Verkehrte Lage und anomale Aufspaltung der *p*-Terme. S. 115. — Das extrem ultraviolette He-Spektrum. S. 115. — Die Zustände $2S$ und $2s$ sind metastabil. S. 116. — Kombinationslinien zwischen Ortho- und Parhelium-

termen. S. 117. — „Verbotene“ Serien im elektrischen Felde. S. 118. — Das Funkenspektrum des Li. S. 119. — Die $2p$ -Terme sind partiell verkehrt. S. 120. — Die Berechnung der He- und Li^+ -Terme nach der Quantenmechanik. S. 121.

Fünftes Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit drei Valenzelektronen.

Die Bogenspektren von B, Al, Ga, In und Tl. S. 122. — Die Niveauschemata. S. 122. — Die Nebenserien sind Absorptionsserien. S. 123. — Die Aufspaltung der Dubletterme. S. 123. — Die Funkenspektren der erdmetallähnlichen Ionen. S. 124. — Die modellmäßige Deutung der Dublettstruktur bei drei Valenzelektronen. S. 124. — Das Paulische Prinzip. S. 125. — Äquivalente Elektronen. S. 126.

Sechstes Kapitel.

Die wahren Hauptquantenzahlen „ n “ und ihr Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente.

Die Anordnung der Termfiguren. S. 127. — Das Prinzip für die Zuordnung der n -Werte. S. 128. — Die Ursachen für die Abweichung der Terme vom Wasserstoffterm mit gleichem n . S. 130. — Kriterium für Tauchbahnen. S. 130. — Die erste Horizontalreihe des periodischen Systems. S. 131. — Die zweite Horizontalreihe. S. 133. — Die dritte Horizontalreihe. S. 134. — Die vierte Horizontalreihe. S. 135. — Die fünfte Horizontalreihe. S. 137. — Die sechste Horizontalreihe. S. 139. — Die siebente Horizontalreihe. S. 140. — Termfiguren für die Vertikalreihen. S. 140.

Siebentes Kapitel.

Die Röntgenspektren.

- § 1. Die Struktur und das Niveauschema der Röntgenspektren 141
- Einige Erfahrungstatsachen über die Struktur und die Anordnungsbedingungen der Röntgenspektren. S. 141. — Die Kosselsche Theorie. S. 142. — Das einfache Niveauschema der Röntgenspektren. S. 144. — Die Entstehung der mehrfachen Absorptionsbandkanten. S. 145. — Das vollständige Niveauschema. S. 146. — Die Analogie zwischen Röntgen- und Dublettspektren. S. 147. — Die Zuordnung von Quantenzahlen zu den Röntgenniveaus. S. 148. Die Termsymbole der Röntgenniveaus. S. 148. — Die Deutung der den Röntgenniveaus zugeordneten Termsymbole. S. 149. — Der Unterschied zwischen einem Röntgenniveau und dem Niveau eines optischen Spektrums. S. 150. — Der Zusammenhang zwischen den Röntgenniveaus und den optischen Niveaus. S. 151.
- § 2. Die Größe und die Frequenzdifferenz der Röntgenterme 153
- Das Moseleysche Gesetz. S. 153. — Das irreguläre oder Abschirmungs-Dublett. S. 155. — Das reguläre Dublett. S. 156. — Die vollständige Formel für die Größe der Röntgenterme. S. 156.

Achstes Kapitel.

Die Größe und Frequenzdifferenz der optischen Terme.

§ 1. Das Moseleysche Gesetz 160

Die Analogie zwischen den Röntgentermen und den Termen der „stripped atoms“, S. 160. — Das Moseleysche Gesetz bei den optischen Termen. S. 161. — Die zweckmäßige Formulierung des Moseleyschen Gesetzes für optische Terme. S. 162. — Das Moseleysche Gesetz bei der Bindung des 3., 4. und 5. Elektrons. S. 164. — Die Bindung des 11., 12. und 13. Elektrons. S. 166. — Überschneidungen der Moseley-Geraden. S. 166. — Die Bindung des 19. Elektrons. S. 167. — Die Bindung des 37. Elektrons. S. 168. — Die Bindung des 55. Elektrons. S. 169. — Die Bindung des 29., 30., 47. und 79. Elektrons. S. 169. — Das Moseleysche Gesetz für He I und Li II. S. 170.

§ 2. Das Gesetz der irregulären Dubletts 174

Die Parallelität der Moseley-Geraden für Terme mit gleichem n . S. 174. — Übergänge zwischen den Termen eines irregulären Dubletts sind erlaubt. S. 175. — Lineare Beziehung zwischen Frequenz und Kernladungszahl. S. 176.

§ 3. Das Gesetz der regulären Dubletts 179

Die vollständige Termformel. S. 179. — Die Landésche Formel. S. 180. — Einige Beispiele für die Gültigkeit der Landéschen Formel. S. 181. — Die Aufspaltung proportional $(Z - \sigma')^4$. S. 182. — Die Landésche Intervallregel. S. 184.

Neuntes Kapitel.

Die anomalen Terme.

§ 1. Die pp' -Gruppen der Spektren von Atomen und Ionen mit zwei Valenzelektronen 188.

Liniengruppen, die nicht zum normalen Seriensystem gehören. S. 188. — Das Linienbild einer Triplett- pp' -Gruppe. S. 188. — Das Niveauschema einer Triplett- pp' -Gruppe. S. 189. — Die j -Werte der p' -Terme. S. 189. — Der l -Wert der p' -Terme. S. 190. — Die Intensitäten der Linien in den pp' -Gruppen. S. 190. — Die Niveauschemata für die pp' -Gruppen der verschiedenen Spektren. S. 191. — Das Gesetz der irregulären Dubletts bei den pp' -Gruppen. S. 192. — Übereinstimmung zwischen den Frequenzen $\nu = 2p - p'$ und $\nu = 1s - 2p$. S. 192. — Die modellmäßige Deutung der p' -Terme. S. 193. — Die Termsymbole für die gestrichenen Terme. S. 194. — Die Grenze der p' -Terme. S. 194. — Der Zahlenwert der p' -Terme, bezogen auf die zugehörige Grenze. S. 195. — Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme. S. 196. — Die Russell-Saundersschen Symbole in ihrer allgemeineren Bedeutung. S. 198. — Die Russell-Saundersschen Symbole für die p' -Terme. S. 199. — Die Terme 1S_0 und 1D_2 . S. 200. — Das vollständige Termsymbol. S. 201. — Die verallgemeinerten Auswahl-

regeln. S. 202. — Die pp' -Gruppen von Zn I, Cd I und Hg I. S. 204. — Die negativen Werte der p' -Terme. S. 205. — Die pp' -Gruppen von Ga II, Ge III, In II und Sn III. S. 206. — Der Term $2p\ 2p\ ^1D_2$ bei Zn I. S. 207. — Die Intensität der pp' -Gruppen in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen. S. 207. — Die pp' -Gruppen in Absorption. S. 209.

§ 2. Die pp' -Gruppen der Spektren mit drei Valenzelektronen 210

Die Liniengruppen. S. 210. — Das Niveauschema. S. 211. — Die j - und L -Werte der p' -Terme. S. 211. — Die pp' -Gruppen in den verschiedenen Spektren. S. 212. — Das Gesetz der irregulären Dubletts. S. 212. — Die Übereinstimmung zwischen $\nu = 2p - p'$ und $\nu = 1S - 2P$. S. 213. — Die modellmäßige Deutung der pp' -Gruppen. S. 213. — Die Grenze der p' -Terme. S. 214. — Die Zahlenwerte der p' -Terme, bezogen auf die Grenze $2P$. S. 214. — Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme. S. 215. — Die Russell-Saundersschen Symbole für die p' -Terme. S. 216. — Die anomalen Terme 2S und 2D . S. 217.

§ 3. Die anomalen Liniengruppen und Terme der Spektren Ca I, Sr I und Ba I 220

Historische Bemerkung. S. 220. — Die pp' -Gruppen. S. 221. — Die Frequenz der pp' -Gruppen. S. 222. — Höhere p' -Terme. S. 223. — Die modellmäßige Deutung der p' -Terme. S. 224. — Die Kombinationen der p' -Terme. S. 225. — Weitere Terme der Konfiguration $3d\ 3d$. S. 226. — Die df'' , dd' - und dp'' -Gruppen und ihr Niveauschema. S. 226. — Die L - und j -Werte der neuen Terme. S. 227. — Die dd' -Gruppe. S. 228. — Die Lage der p'' -, d' - und f'' -Terme im Niveauschema. S. 228. — Die modellmäßige Deutung der p'' -, d' - und f'' -Terme. S. 229. — Die Kombinationen der $3d\ 2p$ -Terme mit anderen Termen. S. 230.

Zehntes Kapitel.

Die serienlosen Spektren einiger Ionen mit zwei Valenzelektronen.

§ 1. Die Spektren Sc II und Ti III 231

Der Charakter der Spektren Sc II und Ti III. S. 231. — Die Bindung des 20. Elektrons bei Sc und Ti. S. 231. — Die Anordnung der Niveaufiguren. S. 232. — Das Niveauschema des Sc II-Spektrums. S. 233. — Das Niveauschema des Ti III-Spektrums. S. 235. — Das Moseleydiagramm für die Bindung des 20. Elektrons. S. 236.

§ 2. Die Spektren Y II und La II 238

Das Niveauschema des Y II-Spektrums. S. 238. — Das Niveauschema des La II-Spektrums. S. 238. — Schlußbemerkung. S. 240.

Erstes Kapitel.

Einleitung.

Das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip. Bei den jahrzehntelangen, sehr schwierigen und mühevollen, aber von glänzenden Erfolgen gekrönten Bemühungen der Spektroskopiker, die gesetzmäßigen Beziehungen herauszufinden, die zwischen den Frequenzen der Linien eines Spektrums bestehen, hat sich auf rein empirischem Wege eine Regel von allgemeiner Bedeutung herauskrystallisiert, die wir nach den an ihrer Entdeckung beteiligten Forschern das *Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip* nennen. Nach diesem Prinzip erweist es sich als der Natur der Sache entsprechend, die *Frequenz ν jeder Spektrallinie darzustellen als Differenz zweier positiver Größen T_1 und T_2* entsprechend der Formel

$$\nu = T_2 - T_1, \quad (1)$$

wobei wir voraussetzen, daß $T_2 > T_1$ ist.

Zur Darstellung der sämtlichen Frequenzen eines Spektrums wird eine bestimmte Zahl solcher Größen T benötigt, zwischen denen gesetzmäßige, durch Formeln ausdrückbare Beziehungen bestehen.

Die Terme. Da die physikalische Bedeutung dieser Größen T zunächst noch völlig dunkel war, haben die Spektroskopiker ihnen den indifferenten Namen „*Terme*“ gegeben. Die Terme haben, wie aus Formel (1) ersichtlich, die Dimension einer Frequenz und werden in der Spektroskopie ebenso wie die Frequenzen der Spektrallinien selbst in der für die letzteren üblichen Form, nämlich in *Wellenzahlen* angegeben. Wellenzahlen sind die reziproken Werte der aufs Vakuum reduzierten und in cm gemessenen Wellenlängen λ . Die Dimension der Terme ist also cm^{-1} .

Die große Aufgabe, die bei der empirischen Analyse der Spektren zu leisten ist und in vielen Fällen geleistet wurde, besteht

darin, die Werte der Terme T , die ja nach der durch Formel (1) gegebenen Form des Rydberg-Ritzschen Prinzips noch vollkommen willkürlich scheinen, so festzulegen, daß die gesetzmäßigen Beziehungen, die zwischen den Frequenzen der Linien bzw. den Termen eines Spektrums bestehen, in einer Form zum Ausdruck kommen, die erwarten läßt, daß ihr eine tiefere physikalische Bedeutung zukommt. In welcher Weise diese Festlegung der Terme gelingt, werden wir später kennenlernen. Wenn die Analyse eines Spektrums vollständig gelungen ist, so muß sich die *Frequenz jeder beobachteten Spektrallinie* gemäß Formel (1) darstellen lassen als Differenz oder, wie der in der Spektroskopie übliche Ausdruck lautet, als *Kombination zweier Terme* dieses Spektrums. Umgekehrt braucht aber nicht die Kombination zweier beliebiger Terme die Frequenz einer beobachteten Spektrallinie zu ergeben. Der Grund hierfür wird später ausführlich besprochen werden.

Die Bohrsche Frequenzbedingung. Die Bestätigung dafür, daß die Darstellung der Frequenzen gemäß Formel (1) tatsächlich der Ausdruck eines allgemeinen physikalischen Gesetzes ist, wurde erbracht durch die Entwicklung der Atomtheorie der Spektren, insbesondere durch BOHRs grundlegende Arbeiten über den Bau der Atome und die Entstehung der Spektrallinien. Indem wir die Grundlagen der *Bohrschen Atomtheorie* in diesem Buche als bekannt voraussetzen, können wir darauf hinweisen, daß das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip seine atomtheoretische Deutung findet in dem allgemeinsten Postulat der Bohrschen Theorie, in der sog. *Bohrschen Frequenzbedingung*. Diese sagt aus, daß *die Emission jeder Spektrallinie verknüpft ist mit dem Übergang eines Atoms von einem möglichen Quantenzustande zu einem anderen*. Bezeichnen wir die Energiewerte eines Atoms in zwei Quantenzuständen 1 und 2 mit E_1 und E_2 , wobei $E_1 > E_2$ sei, so wird beim Übergange des Atoms vom Zustande 1 zum Zustande 2 eine Spektrallinie emittiert, deren Frequenz bestimmt ist durch die Gleichung

$$h \cdot \nu = E_1 - E_2, \quad (2a)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die in Schwingungszahlen ($\nu = c/\lambda$, Dim. sec^{-1}) gemessene Frequenz der Spektrallinie bedeutet. Messen wir ν wieder, wie es in der Spektro-

skopie üblich ist, in Wellenzahlen ($\nu = 1/\lambda$, Dim. cm^{-1}), so nimmt die Bohrsche Frequenzbedingung nach Division durch $c \cdot h$ die Form an:

$$\nu = \frac{E_1}{c \cdot h} - \frac{E_2}{c \cdot h}. \quad (2b)$$

Die atomphysikalische Deutung der Terme. Die Analogie zwischen den beiden Formeln (1) und (2b), die sofort in die Augen springt, erfährt ihre wesentliche Verschärfung durch die Behauptung BOHRs, daß nicht nur die Differenzen der auf der rechten Seite beider Formeln stehenden Glieder einander gleich sind, sondern auch die Einzelglieder selbst. Nach BOHR können wir also die atomphysikalische Bedeutung der Terme so ausdrücken: *Die Terme sind gleich den durch $c \cdot h$ dividierten Energiewerten der Quantenzustände.*

Wenn wir aber diese Identität durch Gleichsetzung der Einzelglieder in (1) und (2b) formelmäßig ausdrücken wollen, müssen wir bedenken, daß die Energiewerte E zahlenmäßig nur bis auf eine beliebige additive Konstante bestimmt sind. Für die Formulierung der Bohrschen Frequenzbedingung ist die Wahl dieser Konstanten natürlich unwesentlich, da sie bei der Differenzbildung herausfällt. Sobald wir aber die Energiewerte selbst zahlenmäßig angeben wollen, müssen wir sagen, welcher Wahl der Konstanten diese Zahlenwerte entsprechen oder, was auf dasselbe herauskommt, welchem Zustande des Atoms wir den Energiewert Null zugeschrieben haben.

Für die Terme, die, wie wir nun wissen, bis auf einen Faktor auch Zahlenwerte der Energie sind, ist die Festlegung der Absolutwerte auf rein empirischem Wege so vorgenommen worden, wie es vom formalen Standpunkte zweckmäßig erschien. Durch diese Normierung ist also bereits einem bestimmten Atomzustande der Termwert $T = 0$ und damit auch der Energiewert $E = 0$ zugeordnet worden. Wie die Bohrsche Theorie zeigt, ist dies der Zustand des Atoms, bei dem das „Leuchtelektron“¹ vom Atom

¹ Wenn die Gesamtheit der Linien, die zu einem bestimmten Atomspektrum gehören, dadurch zustande kommt, daß lediglich ein einziges Elektron seinen Quantenzustand ändert, während der Quantenzustand aller anderen Elektronen unverändert bleibt, so nennen wir nach SOMMERFELD dies Elektron das „Leuchtelektron“ des Atoms für das betrachtete Spektrum. Für die meisten in diesem Buche behandelten Spektren liegt dieser Fall tatsächlich vor.

völlig abgetrennt ist und in unendlicher Entfernung von dem durch die Abtrennung entstandenen Atomrumpf relativ zu diesem ruht. Von diesem Nullzustande der Energie aus entstehen die für die Emission des betrachteten Spektrums maßgeblichen Quantenzustände dadurch, daß sich das abgetrennt gedachte Elektron wieder an den Atomrumpf anlagert. Dabei leistet das Atom Arbeit, die im allgemeinen in Form von Strahlung abwandert, so daß die Energiewerte E der Quantenzustände bei dieser Festlegung des Nullwertes negativ werden. Die Termwerte dagegen sind, wie wir schon gesagt haben, positiv.

Übereinstimmung zwischen den Gleichungen (1) und (2b) erhalten wir nun, wenn wir setzen:

$$T_1 = -\frac{1}{c \cdot h} E_1 \quad \text{und} \quad T_2 = -\frac{1}{c \cdot h} E_2, \quad (3a)$$

wobei unter E_1 und E_2 jetzt die auf den festgelegten Nullpunkt der Energie bezogenen Werte zu verstehen sind. Je größer der Termwert ist, um so kleiner ist also die Energie des betreffenden Zustandes und umgekehrt.

Wir können dies Resultat noch etwas anschaulicher formulieren, wenn wir statt der negativen Energiewerte E gemäß der Definition $W = -E$ die positiven Größen W einführen. Die W sind dann die Werte der Arbeit, die dem Atom zugeführt werden muß, um von dem betreffenden Quantenzustande aus das Leuchtelektron abzutrennen, so daß es in unendlicher Entfernung vom Atomrumpf relativ zu diesem ruht. Die Größen W sind also die *Ionisierungsarbeiten* für die einzelnen Quantenzustände des Atoms. Wir können statt (3a) also auch schreiben:

$$T_1 = \frac{1}{c \cdot h} W_1 \quad \text{und} \quad T_2 = \frac{1}{c \cdot h} W_2, \quad (3b)$$

und die physikalische Bedeutung der Terme so ausdrücken: *Die Terme sind gleich den durch $c \cdot h$ dividierten Werten der Abtrennungsarbeiten des Leuchtelektrons in den verschiedenen Quantenzuständen.*

Zweck und Art der graphischen Darstellung. Diese Beziehung zwischen den Termen eines Spektrums und den Energiewerten des Atoms legt eine graphische Darstellung der spektralen Gesetzmäßigkeiten nahe, die den engen Zusammenhang zwischen der Termdarstellung und ihrer atomtheoretischen Deutung un-

mittelbar zum Ausdruck bringt und überdies von der Entstehung der Spektrallinien durch Übergänge zwischen den Quantenzuständen des Atoms ein übersichtliches Bild gibt. Das Prinzip dieser graphischen Darstellung, die in ihrem Ursprung auf BOHR und SOMMERFELD zurückgeht und in allen atomphysikalischen Lehrbüchern sowie in vielen Originalarbeiten ausgiebige Verwendung gefunden hat, besteht darin, daß wir jeden möglichen Quantenzustand des Atoms charakterisieren durch eine horizontale Niveaulinie, die um so höher liegt, je größer die Energie des betreffenden Zustandes ist und umgekehrt.

Wir wollen uns die Entstehung eines solchen *Niveauschemas* für den bisher betrachteten einfachen Fall, daß nur zwei Quantenzustände vorhanden sind, an Fig. 1, I¹ klarmachen. Zunächst legen wir durch die obere horizontale Linie der Figur das Nullniveau der Energie fest, dem auch der Termwert $T = 0$ entspricht. Sodann zeichnen wir auf der rechten Seite eine Wellenzahlenskala mit nach unten wachsenden Werten von ν . Auf dieser markieren wir die Punkte,

die den beiden aus der Analyse des Spektrums bekannten Termwerten $T = T_1$ und $T = T_2$ entsprechen, und legen durch diese zwei horizontale Niveaulinien. Um auch die diesen beiden Termen entsprechenden Energiewerte ablesen zu können, zeichnen wir auf der linken Seite eine Energieskala, deren Maßstab so gewählt ist, daß jedem Punkte der T -Skala der dem T -Wert gemäß Gleichung (3a) entsprechende Wert von E in gleicher Höhe gerade gegenüber liegt. Die Werte dieser E -Skala sind dann alle negativ. Die E -Werte wachsen nach oben, und durch diese Anordnung der Skalen haben wir also erreicht, daß die einen bestimmten Quantenzustand charakterisierende Niveaulinie um so höher liegt, je größer die Energie dieses Zustandes ist.

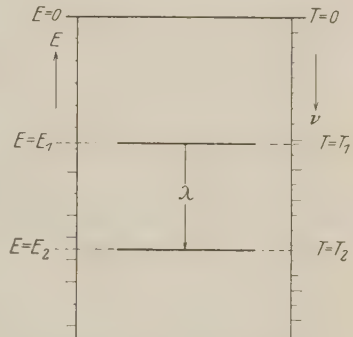


Fig. 1, I. Graphische Darstellung der Entstehung einer Spektrallinie als Übergang zwischen zwei Energieniveaus.

¹ Die im ersten Bande dieses Buches enthaltenen Figuren sind durch eine hinter die Nummer gesetzte „I“, die im zweiten Bande enthaltenen Figuren durch „II“ gekennzeichnet.

Der Abstand einer Niveaulinie vom oberen Nullniveau ist dann, an der E -Skala gemessen, gleich der Energie des betreffenden Zustandes.

Die Entstehung der Spektrallinie als Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 deuten wir in der Figur an durch eine vertikale Verbindungslinie zwischen den beiden Niveaus. Die Länge dieser Linie ist dann, im Energiemaßstabe gemessen, gleich $E_1 - E_2$, im Frequenzmaßstabe gemessen gleich der Wellenzahl ν der betreffenden Spektrallinie. Um den Zusammenhang mit der primären spektroskopischen Beobachtung herzustellen, notieren wir an dieser vertikalen Verbindungslinie den Wert λ der Wellenlänge der Spektrallinie, die beim Übergange des Atoms vom Zustand 1 in den Zustand 2 emittiert wird.

So zweckmäßig eine solche graphische Darstellung zur Veranschaulichung der Lage der Energieniveaus und der Entstehung der Spektrallinien ist, so dürfen wir doch auch die Mängel, die ihr anhaften, nicht unerwähnt lassen. Der Hauptmangel besteht darin, daß es nicht möglich ist, die graphische Darstellung so genau zu machen, wie es der Genauigkeit entspricht, mit der die Werte der Terme bekannt sind. Man kann also in Figuren, in denen sämtliche Terme eines Spektrums enthalten sein sollen, kleine Niveauunterschiede nicht zum Ausdruck bringen und aus den Figuren die Werte der Terme nur ihrer ungefähren Größe nach entnehmen. Sobald die genauen Zahlenwerte benötigt werden, ist es unvermeidlich, auf die tabellarischen Zusammenstellungen, die für viele in diesem Buche behandelten Spektren in den Büchern von A. FOWLER¹ einerseits und F. PASCHEN und R. GÖTZE² anderseits vorliegen, oder schließlich auf die Originalarbeiten zurückzugreifen. Die in diesem Buche gegebenen graphischen Darstellungen können und sollen also die tabellarischen Zusammenstellungen nicht ersetzen, sie sollen sie nur insofern ergänzen, als sie ein übersichtliches Bild geben von den Zusammenhängen zwischen den für die Entstehung eines Spektrums charakteristischen Größen.

¹ A. FOWLER, Report on Series in Line Spectra. London: Fleetway press. Ltd. 1922.

² F. PASCHEN u. R. GÖTZE, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin: Julius Springer 1922.

Ein weiterer Mangel ist darin zu suchen, daß es insbesondere bei komplizierteren Spektren nicht möglich ist, sämtliche Spektrallinien als Übergänge zwischen den Energieniveaus einzutragen. Wollte man dies tun, so würden die Figuren dadurch in vielen Fällen völlig unübersichtlich werden. Man muß sich also in dieser Hinsicht gewisse Beschränkungen auferlegen und insbesondere nur die Spektrallinien als Übergänge einzeichnen, die die stärksten und charakteristischsten des ganzen Spektrums sind. Die Wellenlängen schwacher Linien können also auch nur aus den tabellarischen Zusammenstellungen oder den Originalarbeiten entnommen werden.

Zweites Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit einem einzigen Elektron.

§ 1. Das Spektrum des Wasserstoffatoms ohne Berücksichtigung der Feinstruktur.

Wir erläutern nun die praktische Durchführung des graphischen Verfahrens an der Anwendung desselben auf das einfachste bekannte Spektrum, nämlich das des Wasserstoffatoms. Zunächst müssen wir dazu aber einiges über die Struktur und die atomtheoretische Deutung dieses Spektrums sagen.

Die Definition einer Serie. Charakteristisch für die Struktur des Wasserstoffspektrums wie auch für die meisten in diesem Buche behandelten Spektren ist die Beobachtung, daß sich die Linien in sog. *Serien* einordnen lassen. *Als Serie bezeichnen wir eine Folge von Spektrallinien, die mit abnehmender Wellenlänge und abnehmender Intensität in gesetzmäßiger Weise immer näher aneinanderrücken und gegen eine bestimmte Grenzwellenlänge oder Grenzfrequenz konvergieren.*

Die Serien des Wasserstoffspektrums. Um ein Bild davon zu geben, wie solche Serien aussehen, haben wir in Fig. 1, II ein schematisches Bild des Wasserstoffspektrums gezeichnet in einem, wie man an der Skala auf der rechten Seite sieht, für die Wellen-

zahlen gleichförmigen Maßstabe. Auf der linken Seite ist eine Wellenlängenskala eingezeichnet, die natürlich nun ungleichförmig wird. Um die eingezeichneten Spektren anzusehen, empfiehlt es sich, bei dieser wie auch bei allen folgenden ähnlichen Abbildungen, Band II im Sinne des Uhrzeigers um 90° zu drehen. Dann gibt der oberste Horizontalstreifen ein schematisches Bild des Gesamtspektrums, das in dieser Form natürlich mit einem einzigen Spektralapparat nicht beobachtbar sein würde, weil es Wellengebiete vom äußersten Ultrarot bis zum Schumann-Ultraviolett umfaßt. Eine charakteristische Serie, und zwar die erste, die je in einem Spektrum gefunden worden ist, nämlich die „*Balmerserie*“, bilden dann die bekannten Wasserstofflinien H_α , H_β , H_γ usw., deren Wellenlängen unter dem Spektralstreifen gegeben sind. (Die Ablesung der Wellenlängen erfolgt natürlich bequemer in der normalen Lage des Bandes II.) Die Linien der Balmerserie rücken, wie man sieht, immer näher aneinander, wobei gleichzeitig die durch die Dicke der Linien angedeutete Intensität abnimmt.

Aber auch die im Ultrarot und extremen Ultraviolett liegenden Linien gehören zu Serien. Daß das so ist, erkennt man noch besser an den unter dem Gesamtspektrum eingezeichneten Streifen, in denen jeweils nur die Linien einer Serie und ihre Grenze eingezeichnet sind.

Die extrem ultravioletten Linien gehören zu der von LYMAN¹ entdeckten und nach ihm benannten „*Lymanserie*“, von der bisher nur 3 Linien bekannt sind; die Konvergenzwellenlänge dieser Serie liegt bei 911,76 ÅE. Es folgt dann die schon erwähnte Balmerserie, deren Linien gegen die Grenzwellenlänge $\lambda = 3645,98$ ÅE konvergieren. Von dieser Serie konnte R. W. WOOD² in langen Entladungsröhren 20 Glieder beobachten. In den Protuberanzen der Sonne ist die Balmerserie bis zum 35. Gliede verfolgt worden. Im nächsten Streifen ist die von RITZ vorausgesagte und von PASCHEN entdeckte *Ritz-Paschenserie* eingezeichnet, deren Linien im Ultraroten liegen. Die beiden ersten

¹ TH. LYMAN, Astrophys. Journ. Bd. 23, S. 181. 1906; Bd. 43, S. 89. 1916.

² R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. A 97, S. 455, 1921; Phil. Mag (6) 42, S. 729. 1921; Phil. Mag. (6) 44, S. 538. 1922. Vgl. hierzu auch: R. WHIDDINGTON, Phil. Mag. 46, S. 605. 1923 u. G. HERZBERG, Ann. d. Phys. 84, S. 565. 1927.

Glieder sind von PASCHEN¹ gefunden worden, drei weitere Glieder sind dann von BRACKETT² angegeben worden und neuerdings hat POETKER³ die Serie bis zum 8. Gliede vervollständigen können. Die in der Abbildung nicht eingetragenen Wellenlängen des 6., 7. und 8. Gliedes dieser Serie sind nach POETKER $\lambda = 9229,7$, $\lambda = 9015,3$ und $\lambda = 8863,4$ ÅE. Von der nächsten, noch weiter im Ultraroten liegenden *Brackettserie* sind bisher nur zwei Glieder bekannt². Schließlich gibt es noch eine (in der Abbildung nicht eingezeichnete) von PFUND⁴ entdeckte ultrarote Wasserstofflinie bei $\lambda = 7,40 \mu$, die das erste Glied einer *Pfundserie* bildet.

Die Frequenzformel. Die Frequenzen sämtlicher Wasserstofflinien lassen sich bekanntlich darstellen durch die allgemeine Formel

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (4)$$

in der R die Rydbergfrequenz (für Wasserstoff $R = 109677,691 \text{ cm}^{-1}$) bedeutet und n_1 und n_2 ganze Zahlen sind. In welcher Weise durch spezielle Wahl von n_1 und n_2 die einzelnen Serien entstehen, ist aus Fig. 1, II ersichtlich.

Daß Formel (4) einen Sonderfall des Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzips darstellt, ist ohne weiteres klar. Die Terme haben hier die spezielle Form

$$T_1 = \frac{R}{n_1^2}, \quad T_2 = \frac{R}{n_2^2}. \quad (5)$$

Wie wir sehen, bekommen wir nicht nur zwei Werte für T_1 und T_2 , sondern, wenn wir n_1 oder n_2 die ganzen Zahlen durchlaufen lassen, eine aus unendlich vielen Gliedern bestehende Folge von Werten T . Einen solchen Komplex von Termwerten $T(n)$ wollen wir eine *Termfolge* nennen. Für den vorliegenden Fall des Wasserstoffs gibt es, da $T(n_1) = T(n_2) = T(n)$ ist, nur eine Termfolge. Die Formeln für die einzelnen Serien entstehen, indem wir für T_1 einen Wert von $T(n)$ mit bestimmtem $n = n_1$ wählen und gemäß dem Rydberg-Ritzschen Prinzip kombinieren mit einer Termfolge $T(n_2)$, in der n_2 alle Werte $n_2 > n_1$ annehmen darf. Die Frequenz der Seriengrenze ist gleich T_1 , wir nennen T_1

¹ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 537. 1908.

² F. S. BRACKETT, Astrophys. Journ. Bd. 56, S. 154. 1922.

³ A. H. POETKER, Phys. Rev. Bd. 30, S. 418. 1927.

⁴ A. H. PFUND, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 9, S. 193. 1924.

10) Die Spektren der Atome und Ionen mit einem einzigen Elektron.

deshalb auch den „Grenzterm“, T_2 kann eine mit wachsendem n_2 gegen Null konvergierende unendliche Folge von Werten annehmen und heißt deshalb „Laufterm“. Die variablen Zahlen n heißen „Laufzahlen“.

Die Bohrsche Theorie des H-Atoms. Die elementare Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms oder allgemeiner die eines wasserstoffähnlichen Atoms bzw. Ions mit der positiven Kernladung $e \cdot Z$ und *einem* Elektron, wo e die Elementarladung und Z die Kernladungszahl oder die Nummer des betr. Atoms im periodischen System bedeutet, zeigt bekanntlich, daß die Energie E_n oder die Abtrennungsarbeit W_n für einen stationären Zustand mit der „Hauptquantenzahl“ n gegeben ist durch

$$-E_n = W_n = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2} Z^2 \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (6)$$

wo μ die unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes gemäß der Gleichung $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ (m Masse des Elektrons, M Masse des Kernes) reduzierte Masse ist und n die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen kann. Nach der Bohrschen Frequenzbedingung ergeben sich die Frequenzen (Wellenzahlen) der bei Übergängen zwischen zwei stationären Zuständen n_1 und n_2 entstehenden Spektrallinien zu

$$\nu = \frac{1}{c \cdot h} (W_{n_1} - W_{n_2}) = \frac{2\pi^2\mu e^4}{c \cdot h^3} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (7)$$

Soll diese Formel speziell für Wasserstoff, wo $Z = 1$ ist, mit der empirischen Formel übereinstimmen, so muß die Rydbergfrequenz

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{c \cdot h^3} \quad (8)$$

sein. Die tatsächliche Übereinstimmung zwischen dem empirisch aus den Spektren ermittelten und nach (8) berechneten Werte bedeutete bekanntlich den ersten großen Triumph der Bohrschen Theorie.

Das Niveauschema des H-Atoms. Wenn wir nun das graphische Verfahren zur Veranschaulichung der Energieniveaus und der Entstehung der Spektrallinien auf das H-Spektrum anwenden, so entsteht die Fig. 2, II. Rechts ist die gleichförmige Frequenzskala aufgetragen, und durch die Folge der horizontalen Linien, die in den Abständen R/n^2 von der oberen Nulllinie eingezeichnet sind, werden die Termwerte und damit auch die Energiewerte des

H-Atoms in den durch n bestimmten Quantenzuständen markiert. Die Serienlinien entstehen, wie die mit Wellenlängenangaben versehenen vertikalen Linien ohne weiteres zeigen, durch Übergänge zwischen den Einzelniveaus, wobei für jede Serie der Grenzterm bzw. der Endzustand des Emissionsprozesses festgehalten wird und der Laufterm bzw. der Anfangszustand des Emissionsprozesses die Folge aller kleineren Termwerte bzw. aller höherliegenden Energieniveaus durchläuft. Die Dicke der vertikalen Striche gibt ein rohes Maß für die Intensität der ihnen entsprechenden Spektrallinien. Fig. 1, II und 2, II sind (wie auch alle späteren analogen Abbildungen) in demselben Frequenzmaßstabe gezeichnet, nur mit dem Unterschiede, daß bei Fig. 1, II die Frequenzen von unten nach oben und in Fig. 2, II von oben nach unten wachsen. Den Zusammenhang zwischen Fig. 1, II und 2, II sehen wir aus folgendem: Wenn wir in Fig. 1, II die Frequenz irgendeiner Seriengrenze in den Zirkel nehmen (für die Balmerserie ist diese Strecke mit I bezeichnet) und in Fig. 2, II von dem oberen Nullniveau nach unten abtragen, so stoßen wir auf das Energieniveau, das dem Endzustand dieser Serie entspricht (im Fall der Balmerserie das Niveau $n = 2$). Nehmen wir in Fig. 1, II den Abstand irgendeiner Linie von der Grenze der Serie, zu der sie gehört, in den Zirkel (für H_α ist diese Strecke mit II bezeichnet) und tragen sie in derselben Weise wieder in Fig. 2, II ein, so stoßen wir wieder auf ein Energieniveau, und zwar auf das, welches dem Anfangszustand der Emission dieser Linie entspricht (für H_α das Niveau $n = 3$). Wir erwähnen diesen an sich selbstverständlichen Zusammenhang, weil er bei den späteren Figuren in erweiterter Form immer wiederkehrt.

Die Voltskala. Schließlich müssen wir noch auf die an der linken Seite der Fig. 2, II angebrachte Energieskala hinweisen. Dieselbe hat aus Gründen der Praxis eine gegenüber Fig. 1, I, S. 5 veränderte Form erhalten. Zunächst ist der Nullpunkt der Energieskala nicht in das oberste Niveau, sondern in das unterste verlegt worden. Der dem untersten Niveau, also kleinster Energie oder größter Abtrennungsarbeit entsprechende Zustand ist dadurch ausgezeichnet, daß das ungestörte Atom ihn stets einnimmt und in ihm beliebig lange bleibt, während allen anderen Zuständen nur eine beschränkte Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-8} sec zukommt, nach Ablauf deren das Atom (im allgemeinen

spontan unter Lichtemission) in einen Zustand kleinerer Energie übergeht. Den energetisch tiefsten Zustand nennen wir den *Normalzustand*. Um von ihm aus das Atom in Zustände höherer Energie oder, wie die übliche Bezeichnung lautet, in „*angeregte Zustände*“ zu bringen, müssen wir dem Atom Energiebeträge zuführen, die wir an der vom Normalzustand als Nullpunkt nach oben abgetragenen Energieskala ablesen können. Ein sehr wichtiger Fall der Energiezufuhr ist der durch den *Stoß eines bewegten Elektrons*. Wie wollen deshalb diese Energieskala in derselben Maßeinheit auftragen, in der die kinetische Energie eines bewegten Elektrons gemessen wird. Diese messen wir durch die Spannung V in Volt, die ein Elektron frei durchlaufen muß, um eine bestimmte kinetische Energie E_{kin} durch die Beschleunigung im elektrischen Felde zu erlangen. Es ist also

$$E_{\text{kin}} = e \cdot \frac{V}{300},$$

wenn E_{kin} in Erg gemessen wird, oder

$$V = \frac{300}{e} E_{\text{kin}}. \quad (9a)$$

Die Spannung V ist also der Energie proportional. Da die Energie entsprechend der Beziehung $E = c \cdot h \cdot \nu$ auch der Frequenz proportional ist, so erhalten wir als Pendant zu der rechtsseitigen gleichförmigen Frequenzskala links eine ebenfalls gleichförmige Voltskala. Den Zusammenhang zwischen beiden gibt die Beziehung

$$\frac{e \cdot V}{300} = h \cdot c \cdot \nu, \quad (9b)$$

wo V in Volt und ν in cm^{-1} einzusetzen ist. Zahlenmäßig ist

$$V = 1,234 \cdot 10^{-4} \nu. \quad (9c)$$

Es ist folglich

$$1 \text{ Volt} = 8110 \text{ cm}^{-1}. \quad (9d)$$

Die Bedeutung der Voltskala liegt also darin, daß wir an ihr direkt die in Volt gemessene kinetische Energie freier Elektronen ablesen können, die ausreicht, um beim Zusammenstoß mit einem im Normalzustande befindlichen Atom ein bestimmtes höheres Atomniveau anzuregen. Die für die einzelnen Niveaus charakteristischen Voltwerte heißen „die *Anregungsspannungen*“. Dem obersten Energieniveau ($n = \infty$) entspricht die vollständige Abtrennung des Elektrons. Der entsprechende Voltwert ist „die *Ionisierungsspannung*“ des Atomes.

§ 2. Das Spektrum des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Feinstruktur.

Die Feinstruktur der Balmerlinien. Bei der vorangegangenen Besprechung des Wasserstoffspektrums haben wir eine wichtige Beobachtungstatsache außer acht gelassen, deren Berücksichtigung zu einer prinzipiellen Erweiterung des Niveauschemas führt. Bekanntlich ergibt die Untersuchung der Balmerlinien mit Spektralapparaten großer Dispersion und großen Auflösungsvermögens, daß diese Linien Doppellinien sind oder gar eine noch kompliziertere Feinstruktur besitzen, auf deren Einzelheiten wir sogleich noch näher eingehen werden.

Die Sommerfeldsche Theorie. SOMMERFELD hat zuerst die theoretische Erklärung dieser Erscheinung gegeben, die bekanntlich auf der *Berücksichtigung der Abhängigkeit der Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit gemäß der Relativitätstheorie* beruht. Wir wollen hier die Theorie der relativistischen Keplerbewegung nicht bringen, sondern verweisen diesbezüglich auf das bekannte Buch von A. SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien*, 4. Aufl., S. 408ff., oder auf Band I dieser Sammlung: M. BORN, *Vorlesungen über Atommechanik*, S. 230ff. Wir geben hier nur das Resultat der Berechnungen an. Die Bahnen des Elektrons sind *Ellipsen mit einer langsamen, gleichförmigen Periheldrehung*. Entsprechend den *beiden Perioden* der Bewegung, der Periode des Umlaufs in der Bahn und der Periode der Periheldrehung, werden zur Festlegung jedes stationären Zustandes *zwei Quantenzahlen* benötigt.

Die Quantenzahlen n und k . Die erste, die „Hauptquantenzahl“ n , ist identisch mit der, die wir bereits in der elementaren Theorie des Wasserstoffatoms und des wasserstoffähnlichen Ions kennengelernt haben. Durch sie wird nur die große Achse a der Ellipse festgelegt, während die übrige Form unbestimmt bleibt, und zwar ist

$$a = \frac{a_H}{Z} n^2, \quad (10a)$$

wo $a_H = \frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu \cdot e^2} = 0,532 \cdot 10^{-8}$ cm den Radius der einquantigen Kreisbahn des Wasserstoffatoms und Z wieder die Kernladungszahl (für Wasserstoff $Z = 1$) bedeutet. Alle Bahnen mit demselben Wert von n haben also gleich große Achsen a .

Durch die zweite Quantenzahl k , die *azimutale Quantenzahl*, deren mögliche Werte durch die Bedingung $k \leq n$ beschränkt sind, ist in der Theorie der relativistischen Keplerellipse auch die genaue Form der Ellipse festgelegt, und zwar ergibt sich für die kleine Achse

$$b = \frac{a_H}{Z} \cdot n \cdot k. \quad (10b)$$

Die Größe der kleinen Achse hängt also sowohl von n wie von k ab. Berechnen wir dagegen die Größe des sog. Parameters p der Ellipse, d. h. der Strecke, die die Ellipse auf der durch einen Brennpunkt senkrecht zur großen Achse gezogenen Geraden abschneidet, so erhalten wir eine zu (10a) analoge Beziehung. Es ist nämlich

$$p = \frac{a_H}{Z} \cdot k^2. \quad (10c)$$

Die Größe des Parameters ist also unabhängig von n . Alle Ellipsen mit demselben k haben denselben Parameter p .

Die n_k -Klassifikation der Bahnen. Jede mögliche Bahn ist also durch Angabe von n und k in ihrer Gestalt festgelegt. Wir bezeichnen sie nach BOHR durch das Symbol „ n_k “ und sprechen auch von einer n_k -Bahn. Wir wollen nun die möglichen n_k -Bahnen in der Weise ordnen, daß wir solche mit gleichem k und variablem n zu einer Folge von Bahnen zusammenfassen. Wir erhalten dann, wenn wir von der Periheldrehung absehen, für die Bahnformen das Bild der Fig. 2, I. Wir sehen, daß jede Folge mit einer Kreisbahn beginnt und daß dann Ellipsen folgen, die sich alle in den Endpunkten des horizontalen Durchmessers dieser Kreise schneiden (gleicher Parameter) und deren Perihelabstand für alle nahezu derselbe ist (die Abweichungen sind so gering, daß sie in der Figur nur teilweise zur Darstellung gebracht werden können). Mit wachsendem n wachsen die großen Achsen quadratisch, die kleinen Achsen linear, die Ellipsen werden also immer schlanker.

Betrachten wir nun auch noch Bahnen mit gleichem n und verschiedenem k , so sehen wir, daß dem Symbol n_k für $n = k$ stets die Kreisbahn entspricht und für $n \neq k$ eine Ellipse, die um so schlanker ist, je kleiner k ist.

Die Sommerfeldsche Energieformel. Die Energie E_{n_k} einer n_k -Bahn oder die Abtrennungsarbeit W_{n_k} ist nun gegeben durch

die zuerst von SOMMERFELD abgeleitete Formel

$$-E_{n_k} = W_{n_k} = \frac{R \cdot c \cdot h}{n^2} \cdot Z^2 \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right) \right\}, \quad (11)$$

wo α , die sog. *Feinstrukturkonstante*, gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeit v_H des Elektrons in der einquantigen H-Bahn zur Lichtgeschwindigkeit ist. Es ist

$$\alpha = \frac{v_H}{c} = \frac{2\pi e^2}{c \cdot h} = 7,29 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

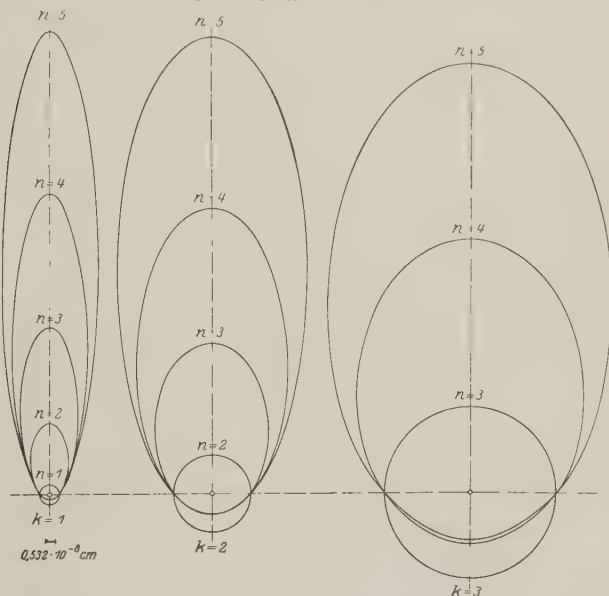


Fig. 2, I. Die Elektronenbahnen des Wasserstoffatoms gemäß der n_k -Klassifikation.

Da also α^2 eine kleine Größe ist, so sehen wir, daß das zweite Glied in der geschweiften Klammer von (11) nur eine kleine Korrektur darstellt zu dem Hauptteil der Energie, der derselbe ist wie in der elementaren Theorie.

Das Niveauschema des H-Atoms in der n_k -Klassifikation.
Wenn wir das Niveauschema des H-Atoms unter Berücksichtigung der Feinstruktur zeichnen, so können wir zwar, wenn wir den Maßstab der Fig. 2, II beibehalten wollen, diese kleinen Energieunterschiede in der Figur nicht zum Ausdruck bringen, trotzdem ergibt aber die Berücksichtigung der Vielfachheit der n_k -Bahnen ein Bild, das von Fig. 2, II in prinzipieller Weise abweicht.

In Fig. 3, II sind die Energien der n_k -Bahnen so dargestellt, wie es der in Fig. 2, I, S. 15 vorgenommenen Einteilung entspricht. Um die Darstellung übersichtlich zu machen, haben wir die horizontalen Energieniveaus jetzt wesentlich kürzer gezeichnet. Dadurch wird es möglich, nebeneinander fünf Folgen von Niveaus anzuordnen, die Bahnen mit gleichem k und wachsendem n entsprechen.

Der theoretische Wert von $\Delta\nu_H$. Die Niveaus für Bahnen mit gleichem n liegen in Fig. 3, II in scheinbar gleicher Höhe, haben aber in Wirklichkeit die durch Formel (11) bestimmten kleinen Energie- bzw. Frequenzunterschiede. Allgemein ist die Frequenzdifferenz zweier solcher Niveaus

$$\Delta\nu = \frac{1}{c \cdot h} (W_{n_{k_1}} - W_{n_{k_2}}) = \frac{R \alpha^2}{n^3} \cdot Z^4 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right). \quad (13a)$$

Im Speziellen ist der Unterschied der beiden Niveaus 2_1 und 2_2 , in Frequenzen gemessen,

$$\Delta\nu = \frac{R Z^4}{2^4} \cdot \alpha^2 = 0,365 \cdot Z^4 \text{ cm}^{-1}, \quad (13b)$$

wobei das Niveau 2_1 tiefer liegt als das Niveau 2_2 . Für Wasserstoff ($Z = 1$) ist also speziell

$$\Delta\nu = \Delta\nu_H = 0,365 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Unterschiede zwischen den Niveaus mit gleichem n nehmen mit wachsendem n schnell ab. Sie sind für $n = 3$ so, daß $3_1 - 3_2 = \frac{8}{27} \Delta\nu_H$ und $3_2 - 3_3 = \frac{8}{81} \Delta\nu_H$ ist.

Die Auswahlregel für k . Wenn wir nun die Entstehung der Spektrallinien durch Übergänge zwischen den möglichen stationären Zuständen betrachten, so ist durch die Vervielfachung der Niveaus auch die Zahl der möglichen Übergänge wesentlich vergrößert. Diese Zahl wird aber eingeschränkt durch die sog. „Auswahlregel“. Diese Regel, die aus dem Korrespondenzprinzip von BOHR und KRAMERS abgeleitet wurde, sagt aus, daß nur solche Spektrallinien mit merklicher Intensität auftreten, die Übergängen zwischen n_k -Bahnen entsprechen, bei denen sich k um ± 1 ändert. Während also für n beliebige Änderungen Δn gestattet sind, kommen nur solche Übergänge vor, für die $\Delta k = \pm 1$ ist.

Die Linien als Übergänge zwischen den n_k -Bahnen. Diesen Übergängen entsprechen in unserer Fig. 3, II Kombinationen zwi-

schen *benachbarten Stufenfolgen*. Wenn wir uns unter Berücksichtigung der Auswahlregel die Entstehung der einzelnen Serien klarmachen, so sehen wir, daß die Lymanserie entsteht durch Übergänge, bei denen die Folge der Bahnen mit $k = 2$ die Anfangszustände und die Bahn 1_1 den gleichbleibenden Endzustand bildet. Diese Übergänge haben wir in Fig. 3, II wieder durch Verbindungslinien mit Angabe der Wellenlänge der ihnen entsprechenden Spektrallinien eingezeichnet. Diese Linien werden nun schräg, und ihre Länge ist nicht mehr genau gleich der Frequenz der Linien. Dies ist ein Nachteil gegenüber der Darstellung der Fig. 2, II mit vertikalen Verbindungslinien. Er wird aber wettgemacht durch Vorzüge, die insbesondere aus den späteren Figuren hervorgehen werden.

Während also die Linien der Lymanserie nach dieser Auffassung einfach sind, ergeben sich für die Entstehung der Balmerlinien drei Möglichkeiten, die in zwei Gruppen zerfallen, je nachdem, ob wir die 2_2 - oder 2_1 -Bahn als Endbahn der Emission festhalten. Mit 2_2 als Endbahn haben wir zwei Serien von Linien; die erste entspricht den Übergängen von den n_3 -Bahnen nach 2_2 , die andere denen von den n_1 -Bahnen nach 2_2 . Da in Verschärfung der Auswahlregel die Linien, die Übergängen mit $\Delta k = +1$ entsprechen, stärker sind als die mit $\Delta k = -1$, so sind die wesentlich stärkeren Linien diejenigen, bei denen die Übergänge von n_3 nach 2_2 führen. Sie sind auch in der Figur durch kräftigere Verbindungslinien hervorgehoben. Die Frequenz- bzw. Wellenlängenunterschiede zwischen je zwei Linien dieser beiden Serien mit Anfangsbahnen von gleichem n sind sehr gering, da ja, wie wir gesehen haben, die Energiedifferenzen zwischen Bahnen von gleichem n mit wachsendem n sehr rasch abnehmen. Je zwei solcher Linien sind spektroskopisch daher kaum trennbar. Die zweite Gruppe mit 2_1 als Endbahn besteht aus nur einer Serie von Linien, die den Übergängen von n_2 nach 2_1 zuzuordnen sind. Diese Linien (in Fig. 3, II mit H'_α , H'_β , H'_γ bezeichnet) haben gegenüber analogen Linien der vorher besprochenen Serien eine Frequenzdifferenz, die wesentlich durch die Differenz der beiden Niveaus 2_2 und 2_1 bestimmt ist. So erklärt sich also die Tatsache, daß alle Linien der Balmerserie ohne Berücksichtigung feinerer Einzelheiten *Doppellinien* sind mit einer Frequenzdifferenz $\Delta\nu$, die nahezu gleich $\Delta\nu_H = 2_1 - 2_2$ ist. Diese Differenz $\Delta\nu$ muß

um so genauer mit $\Delta\nu_H$ übereinstimmen, je weniger sich die Unterschiede der Anfangsniveaus bemerkbar machen, d. h. je höher die Serienglieder sind.

Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die folgende Tabelle 1, in der die Beobachtungsergebnisse einiger Arbeiten aus der neuesten Zeit zusammengestellt sind mit den theoretischen Werten von $\Delta\nu$, die man aus der Sommerfeldschen Theorie erhält, wenn man annimmt, daß der Abstand der Dubletts gleich der Frequenzdifferenz der beiden stärksten Komponenten ist, die den Übergängen $n_2 \rightarrow 2_1$ und $n_3 \rightarrow 2_2$ entsprechen.

Tabelle 1.

Linie	$\Delta\nu$ theor. SOMMERFELD	$\Delta\nu$ beob. HANSEN ¹	$\Delta\nu$ beob. HOUSTON ²	$\Delta\nu$ beob. KENT, TAYLOR u. PEARSON ³
H $_{\alpha}$	0,328	0,316	0,315	0,318
H $_{\beta}$	0,349	0,317	0,331	0,353
H $_{\gamma}$	0,357	0,328	0,353	0,354

Wie man sieht, zeigen die Beobachtungen tatsächlich die von der Theorie geforderte Zunahme von $\Delta\nu$ mit wachsender Seriennummer. Die Absolutwerte dagegen zeigen insbesondere für H $_{\alpha}$ eine Abweichung vom theoretischen Werte, die wohl außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Auf die Erklärung dieser Diskrepanz werden wir bei der Besprechung weiterer Einzelheiten über die Struktur der Balmerlinien sogleich eingehen.

Für die Entstehung der Ritz-Paschen- und der Brackettserie ergeben sich, wie man aus Fig. 3, II sofort ersieht, eine ganze Reihe von Möglichkeiten. Für die erstere sind es fünf, nämlich die Übergänge $n_2 \rightarrow 3_1$, $n_1 \rightarrow 3_2$, $n_3 \rightarrow 3_2$, $n_2 \rightarrow 3_3$, $n_4 \rightarrow 3_3$. Von diesen ergibt der letzte wieder die stärksten Linien, und wir haben die Ritz-Paschenserie nur mit diesen Übergängen in Fig. 3, II eingezeichnet. Analoges gilt für die Brackettserie, für die die stärkste und in Fig. 3, II eingezeichnete Entstehungsmöglichkeit dem Übergang $n_5 \rightarrow 4_4$ entspricht.

Es ist selbstverständlich, daß mit den in Fig. 3, II eingezeichneten Stufenfolgen für $k = 1$ bis 5 die möglichen Fälle nicht er-

¹ G. HANSEN, Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 558. 1925.

² W. V. HOUSTON, Astrophys. Journ. Bd. 64, S. 81. 1926.

³ N. A. KENT, L. B. TAYLOR u. H. PEARSON, Phys. Rev. Bd. 30, S. 266. 1927.

schöpft sind, sondern daß noch weitere Folgen mit $k = 6, 7$ usw. vorhanden sind. In der Tat ist die bereits erwähnte, von PFUND gefundene Wasserstofflinie $\lambda = 7,40 \mu$ zu deuten als Übergang $6_6 \rightarrow 5_5$. Wir haben sie in Abb. 6 aus Platzmangel nicht eingezeichnet. Die den Übergängen von Stufenfolgen mit noch höherem k entsprechenden Linien rücken natürlich immer weiter ins Ultrarote und entziehen sich dadurch, obwohl an ihrer Existenz nicht zu zweifeln ist, der Beobachtung.

Das theoretische Niveauschema für H_α . Wir wollen nun noch einmal speziell auf die Struktur von H_α eingehen und dieselbe an Hand der Fig. 3, I erläutern. Bei dieser Figur legen wir keinen Wert darauf, die Zugehörigkeit der einzelnen Niveaus zu Folgen mit gleichem k zum Ausdruck zu bringen und zeichnen die Niveaus ähnlich wie in Fig. 1, I, S. 5 einfach übereinander. Dabei wählen wir den Maßstab so groß, daß in der Abbildung die Unterschiede zwischen den Niveaus 2_1 und 2_2 wie auch zwischen $3_1, 3_2$ und 3_3 gut erkennbar werden, den Abstand zwischen den Niveaugruppen $n = 3$ und $n = 2$ wählen wir aber beliebig (würden wir ihn in demselben Maßstabe zeichnen wie die Abstände zwischen den Einzelniveaus, so würden die Niveaus mit $n = 3$ ca. 500 m über den Niveaus mit $n = 2$ liegen). In dieser Figur deuten wir die sämtlichen möglichen Übergänge wieder durch vertikale Verbindungslinien an, und zwar von links nach rechts in der Reihenfolge abnehmender Frequenzen. Außerdem wählen wir die horizontalen Abstände der vertikalen Verbindungslinien so, daß sie gleich den Frequenzdifferenzen sind (der horizontale Abstand zwischen den beiden vertikalen Linien am weitesten links ist also z. B. gleich der Differenz der Niveaus 3_3 und 3_2). Wenn wir dann unter der Figur ein schematisches Spektrum in demselben Frequenzmaßstabe zeichnen wie die Abstände der Teilniveaus, so liegt jede Spektrallinie in diesem gerade unter der vertikalen Linie, die die Entstehung der Linie als Übergang zwischen zwei Niveaus angibt.

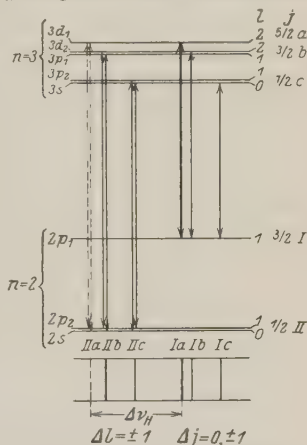


Fig. 8, I. Feinstruktur und Niveauschema von H_α nach GOUDSMIT und UHLENBECK.

Die theoretisch zu erwartende Struktur von H_α . In Fig. 3, I sind diejenigen Übergänge bzw. Spektrallinien, die nach der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ „erlaubt“ sind, ausgezogen, die „verbotenen“ Übergänge und Linien gestrichelt eingezeichnet. Wie wir sehen, sollte danach H_α bei Anregung durch Gleichstrom (also ohne starke Felder in der Entladung, die auch die „verbotenen“ Linien herausbringen) aus drei Komponenten bestehen. Die zu erwartenden ungefähren Intensitäten sind durch die Dicke der Striche angedeutet.

Zur Bezeichnung der Niveaus und der Linien haben wir noch die Ziffern I, II und Buchstaben a, b, c in derselben Weise eingeführt, wie es in dem Sommerfeldschen Buche¹ geschehen ist. Wegen der ausführlichen Diskussion der Beobachtungen im Zusammenhange mit der Theorie verweisen wir insbesondere auf SOMMERFELDS Buch und besprechen hier nur die Punkte, die in neuester Zeit von besonderer Bedeutung geworden sind.

Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung. Die Beobachtung ergibt im wesentlichen zwei Linien, die man vom Standpunkte der Sommerfeldschen Theorie mit den Komponenten Ia und IIb identifizieren wird. Dabei zeigt sich aber, wie wir schon aus den Werten der Tabelle 1 erkannt haben, daß die beobachteten Abstände kleiner sind als die bei dieser Annahme aus der Sommerfeldschen Theorie berechneten. Nun hat HANSEN bei seinen Untersuchungen über die Struktur der Balmerlinien gefunden, daß die Photometerkurven von H_α eine Anomalie zeigen auf der langwelligen Seite der Komponente IIb. Fig. 4, I, die der Arbeit von HANSEN² entnommen ist, zeigt eine solche Intensitätskurve in der stark ausgezogenen Linie mit der Anomalie an der durch den Pfeil bezeichneten Stelle. HANSEN hat nun versucht, die gefundene Intensitätsverteilung durch Addition dreier e^{-x^2} -Kurven, die in Fig. 4, I dünn ausgezogen sind, darzustellen. Die Intensitäten, die Lage und die Halbwertsbreiten der Komponenten wurden so gewählt, daß die errechnete Kurve, die in Fig. 4, I gestrichelt eingezeichnet ist, mit der empirischen die Lage und Höhe der resultierenden Maxima und die Höhe an der Stelle des Maximums der mittleren Komponente gemeinsam hat. Da die Lummerplatte, mit der die Aufnahmen gemacht wurden, den

¹ A. SOMMERFELD, Atombau u. Spektrallinien. 4. Aufl., S. 430.

² G. HANSEN, Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 598. 1925.

Fuß einer Linie immer verbreitert wiedergibt, mußte an den e^{-x^2} -Kurven noch eine Korrektur angebracht werden. Obwohl das Verfahren nicht ⁴sehr sicher ist, sieht man doch, daß die durch Addition der drei Linien erhaltene Kurve mit der beobachteten recht gut übereinstimmt. Wesentlich ist, daß bei dieser Zerlegung die Maxima der beiden Komponenten IIb und Ia um etwa 4% weiter auseinanderrücken als die Maxima der resultierenden Kurve. Dadurch erhält man nach HANSEN für den wahren Wert des Abstandes der beiden Komponenten IIb

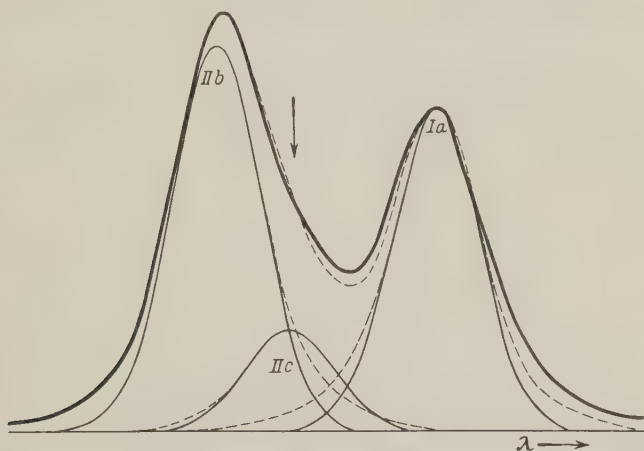


Fig. 4, I. Zerlegung der Intensitätskurve von $H\alpha$ in drei Komponenten nach G. Hansen.

und Ia $\Delta\nu = 0,326 \text{ cm}^{-1}$, der nun genügend genau mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

Schwierigkeiten für die Sommerfeldsche Theorie. Während so die eine Unstimmigkeit zwischen Theorie und Beobachtung aufgeklärt wird, ergibt sich anderseits für die Sommerfeldsche Theorie eine neue Schwierigkeit in der Tatsache, daß das Auftreten einer Linie festgestellt ist, die ihrer Lage nach nur mit der Komponente IIc identisch sein kann, einer Komponente, die nach der Auswahlregel verboten ist. Diese Komponente ist von HANSEN beobachtet unter Bedingungen, bei denen die im Entladungsraume vorhandenen Felder für ihr Erscheinen nicht verantwortlich gemacht werden können. Die Sommerfeldsche Theorie vermag für das Auftreten dieser Linie keine befriedigende Erklärung zu geben.

Zu dieser Schwierigkeit tritt als weitere die Erfahrungstatsache, daß die Wasserstofflinien im magnetischen Felde einen *Paschen-Backeffekt* zeigen, während wir nach der bisherigen Theorie erwarten sollten, daß jede Einzellinie des Strukturbildes unabhängig von den anderen einen *normalen Zeemaneffekt* ergibt. Wir sehen also, daß die Berücksichtigung der Relativität nach SOMMERFELD zwar einen wesentlichen Schritt weiter führt, aber nicht allen Beobachtungstatsachen gerecht wird. Wir müssen die Theorie noch einmal prinzipiell erweitern. Ehe wir aber darauf eingehen, wollen wir zunächst das Spektrum des ionisierten Heliums besprechen und zeigen, wie auch hier die Sommerfeldsche Feinstrukturtheorie die Beobachtungstatsachen in allen wesentlichen Zügen richtig wiedergibt, aber in wenigen Einzelheiten versagt, was dann wieder den Fingerzeig für eine Erweiterung der Theorie gibt in demselben Sinne wie die soeben bei H_α besprochenen Tatsachen.

§ 3. Das Funkenspektrum des Heliums.

Die Serien des He^+ -Spektrums. In Fig. 6, II ist das He^+ -Spektrum in derselben Weise dargestellt, wie in Fig. 1, II das Wasserstoffspektrum. Zu diesem Spektrum gehören Linien, die sich wieder zu 4 Serien zusammenordnen lassen und die ursprünglich teilweise dem Wasserstoff zugeschrieben worden waren, bis durch BOHRs Theorie und ihr folgende neue Experimente insbesondere von PASCHEN ihre Zugehörigkeit zum He^+ einwandfrei festgestellt wurde. Wie aus Fig. 6, II ersichtlich ist, lassen sich die Frequenzen der Serienlinien wieder durch Formeln darstellen, die denen für Wasserstoff ganz analog sind, mit dem einzigen Unterschied, daß statt der einfachen Rydbergfrequenz ihr *vierfacher Wert* eingesetzt werden muß. Dadurch werden sämtliche Frequenzen gegenüber den entsprechenden des H-Spektrums vervierfacht. Da andererseits der Frequenzmaßstab in Fig. 6, II gleich $\frac{1}{4}$ des Maßstabes in Fig. 1, II ist, so sind die beiden Figuren in der Lage der Linien völlig identisch, nur daß eben die Wellenlängen und Frequenzen sich durch den Faktor 4 unterscheiden. Dabei kommen ganz kleine Abweichungen von diesem Verhältnis noch dadurch hinein, daß die Rydbergfrequenz für He^+ einen etwas kleineren Wert hat als für H. Wir haben deshalb in den Serienformeln R_{He} geschrieben.

Die Bohrsche Theorie des He⁺-Spektrums. Nach der Bohrschen Atomtheorie besteht das He⁺-Ion aus einem zweifach geladenen Kern, um den sich ein Elektron in Keplerbahnen bewegt. Es ist also vollkommen wasserstoffähnlich und der Unterschied liegt lediglich in der veränderten Kernladungszahl $Z = 2$. Wir haben also, um die Energiewerte und Frequenzen zu erhalten, in Formel (6), (7), (10), (11) und (13) einfach $Z = 2$ zu setzen und erhalten damit die mit der Erfahrung übereinstimmende Frequenzformel

$$\nu = 4 R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (14)$$

Dabei haben wir auch hier wieder R_{He} geschrieben, weil bei Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes in Formel (8) für μ jetzt wegen der größeren Kernmasse M ein etwas kleinerer Wert einzusetzen ist. Die Berücksichtigung dieser Korrektur erklärt genau die Abweichungen von R_{H} und R_{He} .

Das vollständige Niveauschema des He⁺-Ions. Die Energieniveaus sind nach (6) durch die Formel

$$-E_n = W_n = 4 R_{\text{He}} \cdot c \cdot h \cdot \frac{1}{n^2} \quad (15)$$

gegeben, und wir könnten zur graphischen Darstellung derselben und der Entstehung des Spektrums zunächst wieder ein der Fig. 2, II analoges Bild zeichnen, das aber nichts wesentlich Neues bieten würde. Wir wollen vielmehr in Fig. 7, II gleich ein Niveauschema entwerfen, das der Fig. 3, II für Wasserstoff entspricht und der Überlegung Rechnung trägt, daß auch bei He⁺ die nach Formel (11) durch die Feinstrukturtheorie gegebene Aufteilung der Niveaus gemäß der n_k -Klassifikation ihre Gültigkeit behalten muß. In der Tat zeigen auch die He⁺-Linien Feinstrukturen, dieselben lassen sich aber trotz der 16fachen Vergrößerung der Frequenzdifferenzen entsprechend dem Faktor Z^4 in Formel (13) nicht an der der Balmerreihe analogen Reihe $\nu = 4 R_{\text{He}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ beobachten, weil für die kurzen Wellenlängen dieser Serie Spektralapparate mit genügender Dispersion und genügend großem Auflösungsvermögen nicht existieren. Besonders günstig liegen aber die Verhältnisse bei der Fowlerreihe und bei den höheren Gliedern der Pickeringreihe. Bei dieser Sachlage haben wir in Fig. 7, II, die in ihren Größenverhältnissen völlig identisch ist mit Fig. 3, II,

entsprechend dem auf $1/4$ reduzierten Frequenzmaßstabe, von den verschiedenen Serien, die zur Entstehung der Feinstruktur der Linien Veranlassung, jeweils nur die stärksten Übergänge eingetragen und mit Wellenlängen versehen.

Das Niveauschema des He^+ von den zweiquantigen Niveaus an. Um aber die Verhältnisse bei den Linien der Fowlerserie, deren Feinstruktur von PASCHEN¹ mit großer Sorgfalt und überraschendem Erfolge untersucht worden sind, ausführlicher er-

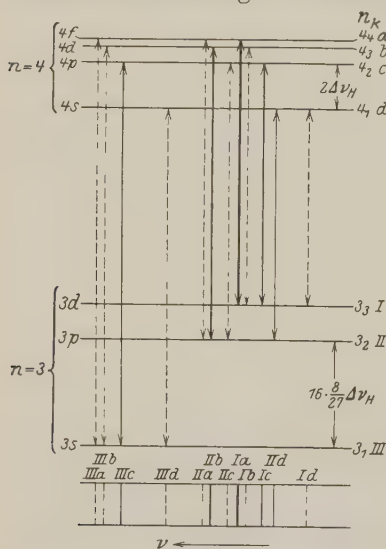


Fig. 5, I. Feinstruktur und Niveauschema der He^+ -Linie $\lambda = 4686 \text{ \AA}$ nach SOMMERFELD.

n_k -Bezeichnung wieder dieselben Übergänge, die wir für die Ritz-Paschenserie des Wasserstoffs auf Seite 18 bereits angegeben haben. Während aber dort wegen der ultraroten Wellenlänge und der kleineren Frequenzdifferenzen eine Analyse der Feinstruktur nicht möglich war, lassen sich die Linien der Fowlerserie in zahlreiche Einzellinien auflösen, die dann entsprechend den in Fig. 8, II eingetragenen Wellenlängen gerade den nach der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ erlaubten Übergängen zugeordnet werden können. (Auf die prinzipielle Bedeutung des Auftretens der „verbotenen“ Linie $3_1 - 4_1$ werden wir weiter unten

örteren zu können, haben wir eine weitere Fig. 8, II mit gegenüber Fig. 7, II um das Vierfache vergrößertem Maßstabe gezeichnet. Dann können wir zwar das dem einquantigen Zustande entsprechende Niveau nicht mehr unterbringen, dafür rücken aber die 3-, 4- und 5quantigen Niveaus so weit auseinander, daß wir für das erste Glied der Fowlerserie, die berühmte Linie $\lambda = 4686$, und auch für die beiden folgenden Glieder die zwischen den Einzelniveaus nach der Auswahlregel zu erwartenden Übergänge und auch die Wellenlängen der im Feinstruktur bilde tatsächlich beobachteten Linien eintragen können. Es sind natürlich in der

¹ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 901. 1916.

eingehen.) Wir haben in der Fig. 8, II außer dem n_k -Symbol noch durch *I, II, III* und *a, b, c, d* die Bezeichnung angebracht, die SOMMERFELD bei der ausführlichen Diskussion der Feinstruktur der He^+ -Linien in seinem Buche verwendet.

Das Niveauschema für $\lambda = 4686$. Während Fig. 8, II insbesondere die Zugehörigkeit der Einzelkomponenten des Feinstrukturbildes zu bestimmten Serien gibt — die Fowlerserie zerfällt bei Berücksichtigung der Feinstruktur danach in 5 Einzelserien —, wollen wir die speziellen Verhältnisse für die wichtige Linie $\lambda = 4686$ noch weiterhin an Fig. 5, 1 besprechen, die das Analogon zu Fig. 3, I, S. 19 bildet. Für das Prinzip der Darstellung gilt das bei Fig. 3, I Gesagte. Der Maßstab für die Abstände der Einzelniveaus ist aus folgenden Angaben ersichtlich. Der Abstand der Niveaus 3_2 und 3_1 ist gleich $2^4 \cdot \frac{8}{27} \Delta\nu_{\text{H}}$. Das Verhältnis der Niveaudifferenzen $3_2 - 3_1 : 3_3 - 3_2 = 3 : 1$. Die Niveaudifferenz $4_2 - 4_1$ ist gleich $2\Delta\nu_{\text{H}}$ und es verhält sich $4_2 - 4_1 : 4_3 - 4_2 : 4_4 - 4_3 = 6 : 2 : 1$. Es sind wieder sämtliche möglichen Übergänge und Spektrallinien eingezeichnet, gestrichelt diejenigen, die „verboten“ sind. Die Dicke der Striche gibt wieder ein ungefähres Maß für die zu erwartenden Intensitäten.

Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung. Es ist von PASCHEN¹ und auch von SOMMERFELD in seinem Buche ausführ-

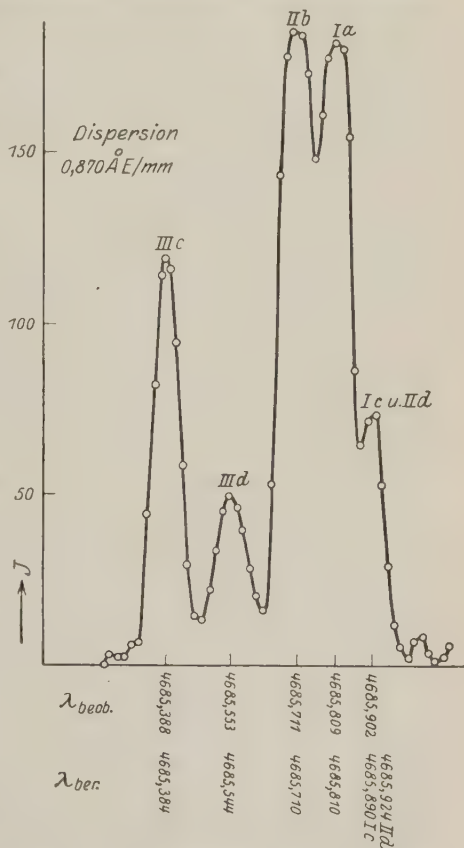


Fig. 6, I. Photometerkurve der He^+ -Linie $\lambda = 4686 \text{ \AA.E.}$ nach Paschen.

¹ F. PASCHEN, l. c. S. 24.

lich dargestellt worden, daß die numerische Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung überraschend gut ist. Wir geben in Fig. 6, I eine Photometerkurve des Gleichstrombildes der Linie $\lambda = 4686$, die einer neueren Arbeit von PASCHEN¹ entnommen ist. Als Ordinaten sind die Galvanometeraussschläge aufgetragen, die von dem zur Registrierung benutzten Thermo-element erzeugt werden, auf der Abszissenachse sind die von PASCHEN gemessenen und darunter die berechneten Wellenlängen der einzelnen Komponenten vermerkt. PASCHEN berechnet aus diesen Beobachtungen $\Delta\nu_{\text{H}}$ zu $0,363 \text{ cm}^{-1}$.

An der Richtigkeit der zur Berechnung dienenden Sommerfeldschen Formel kann kein Zweifel bestehen. Es bleiben lediglich, ähnlich wie bei den Wasserstofflinien, einige Unstimmigkeiten bestehen, die sich auf die zu erwartenden Intensitäten beziehen. Nach der Theorie sollte die Linie *Ia* (entsprechend dem Übergang $4_1 \rightarrow 3_3$) die stärkste und jedenfalls stärker als *Iib* (entsprechend dem Übergange $4_3 \rightarrow 3_2$) sein. Die Beobachtung ergibt, daß umgekehrt *Iib* etwas stärker ist als *Ia*. Weiterhin tritt in dem Feinstrukturbilde von PASCHEN auch bei Gleichstromanregung deutlich und mit merklicher Intensität die Linie *IIId* auf entsprechend dem „verbotenen“ Übergange $4_1 \rightarrow 3_1$. Zu diesen Unstimmigkeiten kommt wie bei Wasserstoff hinzu, daß auch die He^+ -Linien nicht in ihren Einzelkomponenten einen normalen Zeemaneffekt zeigen, wie nach der Sommerfeldschen Theorie zu erwarten wäre.

Diese kleinen Unterschiede zwischen Theorie und Beobachtung, so belanglos sie zunächst auch scheinen mögen gegenüber der Fülle von Bestätigungen, die sich ergeben haben, zwingen im Zusammenhange mit anderen schwerwiegenden Tatsachen aus dem Gebiete der Struktur der Spektren und des anomalen Zeemaneffektes zu einer neuartigen Auffassung der Struktur der wasserstoffähnlichen Spektren, auf die wir im folgenden eingehen wollen.

§ 4. Die Dublettstruktur der Spektren von H und He^+ .

Der historische Gang der Entwicklung. Wenn wir bereits an dieser Stelle die neuartige Auffassung von der Struktur der wasserstoffähnlichen Spektren besprechen, die zur Behebung der

¹ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 689. 1927.

vorstehend gekennzeichneten Schwierigkeiten führt, und damit gleichzeitig uns die das Wesen des Elektrons betreffende Annahme zu eigen machen, die den Weg weist zum Verständnis der Struktur sowohl der wasserstoffähnlichen Spektren wie auch ganz allgemein sämtlicher Atomspektren, so weichen wir damit von der historischen Entwicklung weit ab. Diese nahm vielmehr, kurz skizziert, folgenden Weg: Auf halb theoretischem, halb empirischem Wege wurden insbesondere von SOMMERFELD und LANDÉ die formalen Gesetze der sog. *Multipllettstruktur* der Spektren und des *anormalen Zeemaneffektes* abgeleitet. Es wurden dann diese Gesetze vor allem durch Arbeiten von PAULI, HEISENBERG, GOUDSMIT, JORDAN, HUND u. a. sehr wesentlich erweitert und vertieft; die auf diesem Wege gewonnenen Erkenntnisse führten aber noch nicht zu einem klaren atomtheoretischen Verständnis dieser Gesetze, vielmehr ergaben sich Schwierigkeiten, die prinzipieller Natur zu sein scheinen. Immerhin waren aber die formalen Zusammenhänge so weit geklärt, daß aus ihnen der Schluß gezogen werden konnte, die wasserstoffähnlichen Spektren müßten ganz analog wie die Alkalispektren *Dublettspektren* sein. Diese Überlegung wurde fast gleichzeitig von GOUDSMIT und UHLENBECK¹ einerseits, von SLATER² andererseits mitgeteilt. Kurz darauf kamen dann GOUDSMIT und UHLENBECK auf den rettenden Gedanken, der die Schwierigkeiten bei der atomtheoretischen Deutung der Spektren behob und im Zusammenarbeiten mit den von der *Quantenmechanik* gelieferten strengen Rechengrundlagen zu einer Theorie der Atomspektren führte, die mit der Erfahrung auch in den Fällen in Übereinstimmung bleibt, in denen die bisherigen Theorien versagten. Nachdem sich diese neue Auffassung bewährt und eingebürgert hat, scheint es zweckmäßig, sie gleich bei der Besprechung der wasserstoffähnlichen Spektren heranzuziehen.

Die Hypothese des rotierenden Elektrons. W. PAULI³ hatte bereits erkannt, daß die Gesetze der Multipllettstruktur der Spektren und des anomalen Zeemaneffektes zu der Annahme zwingen, dem Elektron selbst außer den durch die Bahnbewegung gegebenen noch einen weiteren Freiheitsgrad zuzuschreiben.

¹ S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, *Physica* Bd. 5, S. 266. 1925.

² J. C. SLATER, *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 11, S. 732. 1925.

³ W. PAULI, *ZS. f. Phys.* Bd. 31, S. 765. 1925.

Dieser Gedanke ist dann von GOUDSMIT und UHLENBECK¹ dahin spezialisiert worden, anzunehmen, daß das *Elektron selbst einen Drehimpuls* besitzt, den man sich durch eine Rotation um eine durch seinen Mittelpunkt gehende Achse entstehend denken kann. Dieser Rotationsdrehimpuls \mathfrak{S} ist gequantelt, so daß

$$\mathfrak{S} = s \cdot \frac{h}{2\pi}$$

zu setzen ist. Weiterhin zeigt sich, daß sich die erwähnten Schwierigkeiten nur dann beheben lassen, wenn man annimmt, daß für jedes einzelne Elektron $s = 1/2$ ist².

Die Quantenzahlen l und j . Der *Gesamtdrehimpuls* J eines wasserstoffähnlichen Atoms, der wieder zu quanteln und gleich

$$J = j \cdot \frac{h}{2\pi}$$

ist, wo j die dem Gesamtdrehimpuls zugeordnete Quantenzahl bedeutet, *setzt sich nun zusammen aus dem Drehimpuls des Elektrons in seiner Bahn und dem Rotationsimpuls*. Während der erstere aber nach der bisherigen Auffassung durch die azimutale Quantenzahl k gemessen wurde, hat die *Quantenmechanik* gezeigt, daß diese Normierung nicht aufrecht zu erhalten ist, sondern daß die azimutale Quantenzahl k durch eine um eine Einheit verminderte Zahl $l = k - 1$ ersetzt werden muß. Dabei verliert auch die anschauliche Deutung der atomaren Vorgänge durch Bewegungen des Elektrons in Keplerbahnen den Anspruch auf Realität, wir gewinnen aber dafür die Möglichkeit, nach den Prinzipien der Quantenmechanik die atomaren Vorgänge streng zu berechnen. Wenn wir trotzdem bei allen folgenden Auseinandersetzungen die alte Modellvorstellung beibehalten, so ist das berechtigt, weil sie bei rein qualitativen Überlegungen, wie sie vorwiegend in diesem Buche vorkommen, nicht zu Fehlern führt und den großen Vorteil der Anschaulichkeit besitzt.

Die den Gesamtdrehimpuls des wasserstoffähnlichen Atoms bestimmende Quantenzahl wird jetzt also $j = l \pm s = l \pm 1/2$. Während für $l = 0$ nur der eine Wert $j = +1/2$ möglich ist, da j

¹ S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, Naturwissensch. Bd. 13, S. 593. 1925; Physica Bd. 6, S. 273. 1926.

² Zu diesem halbquantigen Rotationsimpuls gehört, wie die Theorie des anomalen Zeemaneffektes zeigt, bei „doppeltem Magnetismus“ ein magnetisches Moment von 1 *Magneton*.

stets ≥ 0 sein muß, erhalten wir für $l > 0$ je zwei Werte von j , nämlich $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = l - \frac{1}{2}$, je nachdem ob die Richtung des Drehimpulses der Eigenrotation mit der Richtung des Drehimpulses l zusammenfällt oder ihr entgegengerichtet ist.

Die $n_{l,j}$ -Klassifikation der Atomzustände. Wir können jetzt also jeden Quantenzustand, der früher durch das Symbol n_k festgelegt war, charakterisieren durch das *Symbol* $n_{l,j}$, und wenn wir nach der Zahl der nunmehr möglichen Quantenzustände fragen, so sehen wir, daß alle früheren Zustände n_k mit Ausnahme der Zustände $k = 1$ (oder jetzt $l = 0$) verdoppelt werden. In Tabelle 2 geben wir eine Darstellung zusammengehöriger Werte von l und j .

Ein Spektrum, bei dem eine solche Vielfachheit der Terme vorliegt, nennen wir ein *Dublettspektrum*, und wir sehen also, daß auch die Spektren des Wasserstoffatoms und der wasserstoffähnlichen Ionen in diesem Sinne Dublettspektren sein müssen.

Tabelle 2.

$l \backslash j$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
0	$\frac{1}{2}$			
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		
2		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	
3			$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$

Die Energieformel. Um das dieser $n_{l,j}$ -Klassifikation entsprechende Niveauschema zeichnen zu können, müssen wir zunächst die Energie eines $n_{l,j}$ -Zustandes kennen. Diese ist von HEISENBERG und JORDAN¹ auf Grund der Quantenmechanik berechnet worden und es ergibt sich:

$$E_{n_{l,j}} = W_{n_{l,j}} = \frac{R \cdot c \cdot h}{n^2} Z^2 \left\{ 1 + \underbrace{\frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)}_{\text{Relativität}} - \underbrace{\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)}}_{\text{Rotation}} \right\}. \quad (16)$$

Dabei ist schon angedeutet, wie sich die Korrektionsglieder auf den Einfluß der *Relativität* und der *Rotation* verteilen. Fragen wir nach den Energiewerten der verschiedenen $n_{l,j}$ -Zustände, so sehen wir, daß auch hier, wie zu erwarten, nur kleine Abweichungen von dem Hauptbetrage $\frac{R \cdot c \cdot h}{n^2} Z^2$ auftreten. Um diese

für Niveaus mit gleichem n für die verschiedenen möglichen Werte von l und j zu ermitteln, gehen wir in zwei Schritten vor.

1. Es seien zwei Zustände betrachtet, die ein um eine Einheit verschiedenes l , aber dasselbe j haben und also in Tabelle 2 vertikal untereinanderstehen. Wir setzen dementsprechend $l_1 = j - \frac{1}{2}$ und $l_2 = j + \frac{1}{2}$. Durch Einsetzen dieser Werte in Formel (16)

¹ W. HEISENBERG u. P. JORDAN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 263. 1926.

und unter Berücksichtigung, daß $s = \frac{1}{2}$ ist, findet man, daß die beiden Energiewerte *genau denselben Wert* haben, und zwar ist

$$-E_{n,l,j} = W_{n,l,j} = \frac{R \cdot c \cdot h}{n^2} Z^2 \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\}, \quad (17)$$

2. Wenn also je zwei Zustände, die in Tabelle 2 vertikal untereinander stehen, dieselbe Energie haben, so können Unterschiede demnach nur bestehen zwischen den Zuständen, die in einer horizontalen Reihe oder, was nun dasselbe ist, in einer Diagonalen der Tabelle 2 stehen. Die Mannigfaltigkeit der für beliebige Werte von n , l und j möglichen Werte ist also erschöpft, wenn wir die Energien der Zustände berechnen, die in Tabelle 2 in einer Diagonale, z. B. der oberen, stehen. Für diese ist $j = l + \frac{1}{2}$, wo l die Werte 0, 1, 2, 3 ... annehmen kann. Setzen wir dies in (16) oder auch gleich in (17) ein, so erhalten wir:

$$-E_{n,l+1/2} = W_{n,l+1/2} = \frac{R \cdot c \cdot h}{n^2} Z^2 \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right) \right\}. \quad (18)$$

Da nun $l + 1$ gleich dem früheren k ist, so sehen wir, daß diese Formel *genau dieselben Energiewerte* und damit natürlich auch dieselben Energiedifferenzen gibt wie Formel (11). Während aber in (11) die Differenzen allein durch den Einfluß der Relativität gegeben waren, setzen sie sich nach der neuen Auffassung aus den durch die beiden Teilkorrekturen in (16) bestimmten Anteilen in merkwürdiger Weise zu demselben Endresultat zusammen. Dies wollen wir an Fig. 7, I noch besonders illustrieren. In dieser sei durch das schwach gestrichelte Niveau der nur von n , aber nicht von l und j abhängige Teil der Energie, also die Größe

$$W_n = \frac{R \cdot c \cdot h}{n^2} Z^2 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \right)$$

dargestellt. Die strichpunktierten Niveaus geben dann für die verschiedenen möglichen Werte von l und j die Energiewerte an, die vorhanden wären, wenn außerdem noch das von l abhängige Relativitätsglied hinzugenommen wird; die kurzgestrichelten Niveaus geben die Energiewerte an, die vorhanden wären, wenn nur das Rotationsglied berücksichtigt wird. Die von Relativität und Rotation herrührenden Beträge setzen sich dann so zusammen, daß die tatsächlichen, der Formel (16) bzw. (18) entsprechenden Energieniveaus entstehen, die in Fig. 7, I stark ausgezogen sind.

seits. Durch die Bezeichnungen a, b, c, I, II haben wir wieder die Niveaugruppen bezeichnet, die den gleichen Bezeichnungen in Fig. 3, II entsprechen.

Die Auswahlregel für j . Fragen wir nun nach den Spektrallinien, so müssen wir die für dies Schema gültigen Auswahlregeln kennen. Für l gilt genau so wie für k die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$. Dazu kommt aber eine neue *Auswahlregel für j* . Diese läßt sich theoretisch ableiten und lautet $\Delta j = 0$ oder ± 1 .

Die Übergänge zwischen den Niveaus. Die nach diesen beiden Regeln erlaubten Übergänge sind in Fig. 4, II wieder in der üblichen Weise eingetragen. Es ergeben sich dabei wesentlich mehr Übergänge als nach Fig. 3, II. So sehen wir, daß z. B. das erste Glied der Lymanserie ein Dublett mit der Aufspaltung $\Delta \nu_H$ sein muß. Experimentell hat sich das wegen der Lage der Linie im extremen Ultraviolett bisher nicht nachweisen lassen. Für H_α wie auch die übrigen Linien der Balmerserie ergeben sich im ganzen sieben „erlaubte“ Übergänge, für die höheren Serien entsprechend mehr. Von den letzteren haben wir nur die den stärksten Linien entsprechenden Übergänge eingezeichnet.

Die Feinstruktur von H_α . Für H_α illustrieren wir die speziellen Verhältnisse noch an Fig. 8, I, der wir ihr Analogon in der alten Auffassung, nämlich Fig. 3, I, zum bequemen Vergleich nochmals zur Seite gestellt haben. In Fig. 8, I sind die Niveaus, die theoretisch streng zusammenfallen, durch dicht übereinanderliegende Horizontallinien unterschieden.

Die nach den Auswahlregeln erlaubten 7 Übergänge ergeben 5 Linien, von denen zwei durch zwei verschiedene Übergänge entstehen können. Das untere Spektrum zeigt, daß gegenüber Fig. 3, I *zwei neue Komponenten*, nämlich Ib und IIc , zu erwarten sind. Von diesen ist IIc gerade die Komponente, die, wie wir schon früher erwähnt haben, von HANSEN¹ gefunden wurde. Neuerdings haben auch KENT, TAYLOR und PEARSON² diese Komponente sowohl bei H_α wie auch bei H_β nachweisen können. Dieselben Autoren versuchen weiterhin zu zeigen, daß sich der Intensitätsverlauf ihrer Photometerkurven am besten deuten läßt, wenn man auch das Vorhandensein von Ib und

¹ G. HANSEN, Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 558. 1925.

² N. A. KENT, L. B. TAYLOR u. HAZEL PEARSON, Phys. Rev. Bd. 30, S. 266. 1927.

Ic annimmt an den Stellen, an denen sie nach der Theorie liegen sollen. Wenn dies letztere Resultat auch bei der Art und Weise, wie die Autoren die Analyse ihrer Photometerkurven vornehmen, wenig beweiskräftig ist, so kann man doch wohl sagen, daß die *besten bisher vorliegenden Untersuchungen der Struktur der Balmerlinien völlig vereinbar sind mit dem nach GOUDSMIT und UHLENBECK*

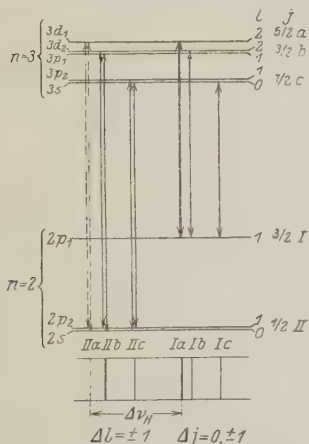


Fig. 8, I. Feinstruktur und Niveauschema von H_α nach GOUDSMIT und UHLENBECK.

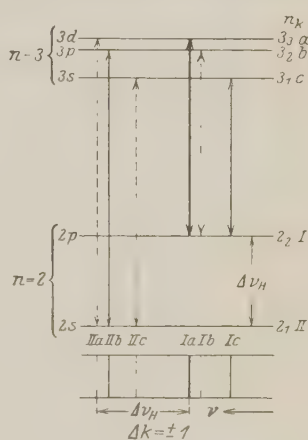


Fig. 8, I. Feinstruktur und Niveauschema von H_α nach SOMMERFELD.

zu erwartenden Bilde und jedenfalls zugunsten dieser neuen Auffassung entscheiden gegenüber der älteren Sommerfeldschen Theorie.

Die Intensitäten der Feinstrukturkomponenten. Nach der Schrödingerschen Wellenmechanik läßt sich nicht nur das Strukturbild, sondern auch die Intensitätsverteilung der Linien berechnen. SOMMERFELD und UNSÖLD¹ haben eingehend diskutiert, wieweit die von der Theorie vorausgesagten Intensitäten

¹ A. SOMMERFELD u. A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 259. 1926 u. Bd. 38, S. 237. 1926. In der letzteren Arbeit hat sich in der Intensitätsformel auf S. 238 ein Druckfehler eingeschlichen. Es muß dort heißen

$$I(l'l')^{nn'} = l \frac{[\Phi(l'l')^{nn'}]^2}{\psi(l)^{nn'} \psi(l')^{nn'}}.$$

Das in der Originalarbeit vor dem Bruch der rechten Seite stehende „n“ ist also durch „l“ zu ersetzen. Wir stellen dies im Einverständnis mit den Autoren fest.

mit den Beobachtungen im Einklange sind. In Fig. 9, I geben wir das theoretische Strukturbild von H_α , H_β und H_γ in der

Weise, daß die Länge der Linien proportional ihrer Intensität ist. Unter den Linien ist für H_α und H_β die Intensität auch zahlenmäßig angegeben, wobei willkürlich für Ib der Wert 1 angenommen ist. Für die Komponenten $I Ib$ und $I Ic$, die durch je zwei verschiedene Übergänge entstehen können, sind sowohl die Intensitäten der Teilkomponenten wie auch die Gesamtintensität angegeben. Dabei entspricht die stärkere Komponente von $I Ib$ (Intensität 5) dem Übergang $n_{2, \frac{3}{2}} \rightarrow 2_{1, \frac{1}{2}}$ und die stärkere Komponente von $I Ic$ dem Übergang $n_{1, \frac{1}{2}} \rightarrow 2_{0, \frac{1}{2}}$.

Nach den sehr sorgfältigen Versuchen von HANSEN ergeben sich für das Intensitätsverhältnis von $I Ib : I Ic$ Werte, die mit der Theorie vereinbar sind, dagegen ist das Intensitätsverhältnis von $I a : I Ib$ im allgemeinen gerade umgekehrt, als wie man es nach der Theorie erwarten sollte. Wie z. B. die Intensitätskurve von HANSEN Fig. 4, I, S. 21, zeigt, ist die kurzwellige Komponente stärker als die langwellige, während es nach

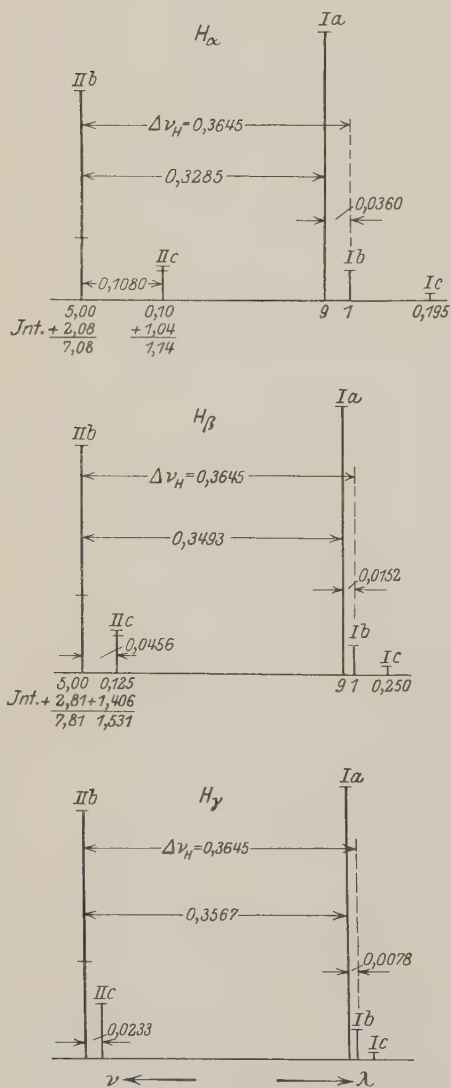


Fig. 9, I. Theoretisches Struktur- und Intensitätsbild von H_α , H_β und H_γ .

der Theorie, wie man aus Fig. 9, I ersieht, entgegengesetzt sein sollte. Das Intensitätsverhältnis der beiden Hauptkomponenten hängt außerdem, wie die Experimente zeigen, vom Druck des Gases und der Weite der Entladungsröhre bzw. der Stromdichte ab. SOMMERFELD und UNSÖLD haben versucht, diese Intensitätsanomalie auf Grund der Metastabilität des Termes $2_{0,1}$ zu erklären. Diese Erklärung erscheint aber nicht völlig befriedigend. Es bleibt also diese *kleine Diskrepanz zwischen Theorie und Beobachtung* noch bestehen.

Dagegen gibt die neue Auffassung eine völlig befriedigende Erklärung für das Auftreten eines Paschen-Backeffektes bei den Balmerlinien. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß SOMMERFELD und UNSÖLD¹ diesbezüglich beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nachgewiesen haben, ein Resultat, das als wichtigste Stütze für die Dublettstruktur der Wasserstoffterme gewertet werden muß.

Das Niveauschema des He⁺-Spektrums mit Dublettstruktur. Für He⁺ ist in Fig. 9, II, die das Analogon zu Fig. 8, II bildet, von den zweiquantigen Zuständen ab das Niveauschema gezeichnet, das sich bei Berücksichtigung von Relativität und Rotation ergibt. Wir sehen daraus, daß für die ultraviolette Linie $\lambda = 1640$ dieselbe Feinstruktur zu erwarten ist wie für H _{α} , nur wieder mit 16facher Vergrößerung der Frequenzdifferenzen. Für $\lambda = 4686$ haben wir, wie aus dieser Figur ersichtlich ist, 13 nach den Auswahlregeln erlaubte Übergänge zwischen den vier- und dreiquantigen Niveaus, von denen aber mehrere genau gleiche Frequenzen ergeben, da ja die durch einen Kreisbogen verbundenen Zustände genau gleiche Energiewerte haben. Trotzdem ist aber die Zahl der zu erwartenden Linienkomponenten gegenüber der durch Fig. 8, II vertretenen Auffassung von 5 auf 8 vermehrt.

Die Struktur von $\lambda = 4686$. Dies zeigt noch deutlicher Fig. 10, I, die das Pendant zu der hier zum Vergleich nochmals reproduzierten Fig. 5, I bildet, und deren Anordnung nach dem bei Fig. 8, I, S. 32 Gesagten ohne weiteres verständlich sein dürfte. Wir haben in Fig. 10, I aber nur die Übergänge und Linien eingezeichnet, die nach den Auswahlregeln erlaubt sind. Wie man sieht, sind Ib, IIc und IIId die neu hinzugekommenen Komponenten. Von diesen liegen Ib und IIc so nahe bei den starken Komponenten Ia

¹ A. SOMMERFELD u. A. UNSÖLD, l. c. S. 33.

und *I Ib*, daß sie von diesen sicher nicht getrennt werden können. Es bleibt zur *Entscheidung zwischen der alten und der neuen Auffassung lediglich III d*. Dies ist nun gerade die Komponente, deren Auftreten, wie wir schon früher erwähnt haben, von PASCHEN bei Gleichstromanregung festgestellt worden ist, also unter Bedingungen, bei denen äußere oder molekulare Felder nicht vorhanden waren. Wir verweisen noch einmal auf die Photometerkurve Fig. 6, I, S. 25.

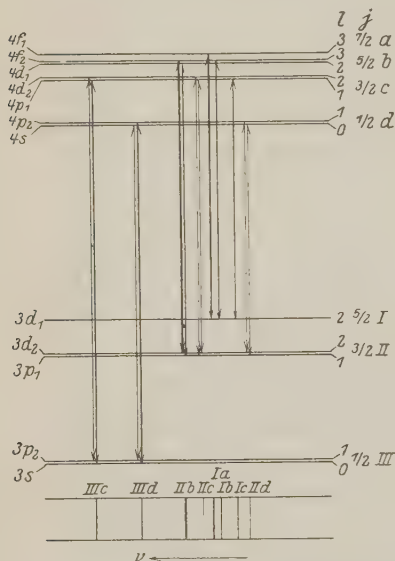


Fig. 10, 1. Feinstruktur und Niveauschema der He⁺-Linie $\lambda = 4686 \text{ \AA E}$ nach GOUDSMIT und UHLENBECK.

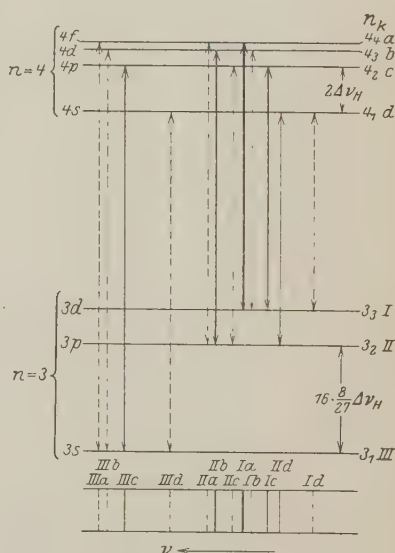


Fig. 5, I. Feinstruktur und Niveauschema der He⁺-Linie $\lambda = 4686 \text{ \AA E}$ nach SOMMERFELD.

Auch die zweite früher erwähnte, das Intensitätsverhältnis der Komponenten *Ia* und *I Ib* betreffende Unstimmigkeit findet nach der neuen Auffassung ihre vollständige Erklärung. Nach der Schrödingerschen Wellenmechanik lassen sich auch für den vorliegenden Fall die Intensitäten streng berechnen. Fig. 11, I zeigt nach SOMMERFELD und UNSÖLD das theoretische Aufspaltungs- und Intensitätsbild der Liniengruppe $\lambda = 4686$. Wie man sieht, verlangt nun die *Theorie tatsächlich, daß IIb etwas stärker sein soll als Ia*, gerade so, wie es von PASCHEN beobachtet

ist, und zwar kommt das daher, daß *I Ib* durch zwei dieselbe Frequenz gebende Übergänge entstehen kann, deren Einzelintensitäten zwar kleiner, deren Summe aber größer ist als die Intensität von *I a*.

Da auch die hinsichtlich des Paschen-Backeffektes nach der alten Auffassung bestehende Schwierigkeit nach der Dublettauffassung völlig verschwindet, so kann man wohl sagen, daß Beobachtung und Theorie in so guter Übereinstimmung sind, wie man es nur irgend wünschen kann.

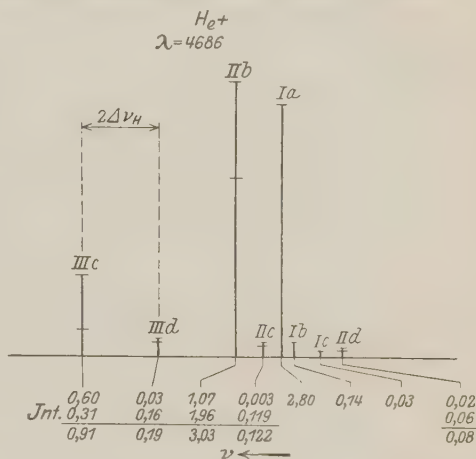


Fig. 11, I. Theoretisches Struktur- und Intensitätsbild für die He⁺-Linie $\lambda = 4686 \text{ \AA}$.

Hypothetische, sehr langwellige Spektrallinien in den Spektren von H und He⁺. Unsere Ausführungen über die Spektren von H und He⁺ möchten wir mit einem Hinweis abschließen, der uns sowohl vom theoretischen wie auch experimentellen Standpunkte interessant zu sein scheint. Da für die Hauptquanten-

Tabelle 3.

n	Übergang	H		He ⁺	
		ν	$\lambda_{\text{vac.}}$	ν	$\lambda_{\text{vac.}}$
2	$2_{1, \frac{3}{2}} \rightarrow 2_{0, \frac{1}{2}}$	$\Delta \nu_H$	2,74 cm	$16 \Delta \nu_H$	0,171 cm
3	$3_{1, \frac{3}{2}} \rightarrow 3_{0, \frac{1}{2}}$	$\frac{8}{27} \Delta \nu_H$	9,25 cm	$16 \cdot \frac{8}{27} \Delta \nu_H$	0,578 cm
	$3_{2, \frac{3}{2}} \rightarrow 3_{1, \frac{1}{2}}$				
	$3_{2, \frac{5}{2}} \rightarrow 3_{1, \frac{3}{2}}$				
		$\frac{8}{81} \Delta \nu_H$	27,75 cm	$16 \cdot \frac{8}{81} \Delta \nu_H$	1,735 cm

zahlen *n* keine Auswahlregel besteht, so sind theoretisch Spektrallinien möglich, die Übergängen zwischen Niveaus mit gleichem *n* entsprechen. Die Zahl der möglichen Übergänge ist dabei natürlich durch die Auswahlregeln für *l* und *j* beschränkt. Aus den Fig. 8, I und 10, I kann man leicht ablesen, welche Übergänge „erlaubt“ sind. Wir haben dieselben in Tab. 3 für *n* = 2 und 3

sowohl für Wasserstoff wie für He^+ unter Angabe der ihnen entsprechenden Frequenzen und Wellenlängen zusammengestellt.

Da die Frequenzdifferenzen der Niveaus, zwischen denen diese Übergänge stattfinden, außerordentlich klein sind, so werden die Wellenlängen dieser hypothetischen Linien sehr groß und fallen in das Gebiet der kurzen elektrischen Wellen. Wir möchten keine Prognose stellen, ob solche Linien in den Spektren von H und He^+ tatsächlich vorhanden sind, möchten es aber immerhin für wünschenswert halten, Versuche über ihre Existenz oder Nichtexistenz anzustellen.

Drittes Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit einem Valenzelektron.

§ 1. Die Seriengesetze, erläutert am Bogenspektrum des Lithiums.

Wir gehen nun über zur Besprechung der Spektren der Elemente mit mehr als einem Elektron und behandeln zunächst die Bogenspektren der Alkalimetalle, weil diese die größte Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Wasserstoffs haben. Die Ursache hierfür liegt atomphysikalisch darin, daß bei den Alkalien *ein einziges Valenzelektron* außerhalb einer abgeschlossenen edelgasähnlichen Schale des positiven Ions vorhanden ist. Auf Grund dieser Tatsache können wir erwarten, daß sich die den Termen der Alkalibogenspektren entsprechenden Energiewerte der Atome deuten lassen werden als die Energien der verschiedenen Quantenzustände dieses einen Valenzelektrons in seiner Betätigung als Leuchtelektron. Da außerdem der edelgasähnliche Atomrumpf in seiner Wirkung auf das Leuchtelektron für Bahnen, die außerhalb des Atomrumpfes und in weiter Entfernung von ihm verlaufen, in erster Näherung durch eine punktförmige Ladung $+e$ ersetzt werden kann, so müssen auch die Energien solcher Quantenzustände und damit die Terme denen des Wasserstoffatoms nahezu gleich sein. Abweichungen werden in um so stärkerem Maße auftreten, je

mehr sich die Bahn des Leuchtelektrons dem Atomrumpf nähert, am stärksten dann, wenn es in den Atomrumpf selbst eindringt.

Die Termformeln. Die empirische Analyse der Alkalibogenspektren ergibt folgendes: Die Linien der Spektren lassen sich ganz ähnlich wie beim Wasserstoff in Serien einordnen. Dabei treten im allgemeinen 4 Serien auf, und es bestehen bestimmte gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Termen, die wir gemäß dem Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzip zur analytischen Darstellung der Frequenzen dieser Serienlinien als Differenzen zweier Terme benötigen.

Wollen wir die Frequenzen der Linien einer Serie durch eine Formel darstellen, so werden wir auf Grund des Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzips folgenden Ansatz machen:

$$\nu = T_1 - T(m),$$

wo T_1 einen für diese Serie festen Term bedeutet und $T(m)$ als Termfolge eine Funktion der ganzen Zahlen m ist, von der wir erwarten, daß sie eine ähnliche Form hat wie die Funktion $\frac{R}{m^2}$, die beim Wasserstoff die Abhängigkeit des Lauftermes von der Laufzahl m darstellt. *RYDBERG hat gezeigt, daß sich viele Serien gut darstellen lassen durch den Ansatz*

$$T(m) = \frac{R}{(m + a)^2},$$

wo R wieder die Rydbergkonstante ist und a eine Korrekektionsgröße, die für eine bestimmte Serie einen konstanten Wert hat, der bei geeigneter Wahl vom m stets kleiner als 1 gemacht werden kann. In den Fällen, wo a sich innerhalb einer Serie nicht als genügend konstant erweist, kann man durch Hinzufügung weiterer Korrekektionsglieder eine bessere Darstellung erreichen.

Von den zahlreichen Formeln, die hier vorgeschlagen und mit Erfolg verwendet worden sind, erwähnen wir nur die beiden von RITZ angegebenen:

$$T(m) = \frac{R}{\left(m + a + \frac{b}{m^2}\right)^2},$$

wo b eine weitere Konstante bedeutet, und die Kettenbruchdarstellung

$$T(m) = \frac{R}{(m + a + b \cdot T(m))^2}.$$

Insbesondere durch diese letzte Formel läßt sich bei den verschiedensten Spektren der Serienverlauf mit großer Annäherung darstellen. Allen diesen Formeln gemeinsam ist die Tatsache, daß sich die Werte von $T(m)$ mit wachsendem m immer mehr dem Werte des einfachen Wasserstofftermes $\frac{R}{m^2}$ nähern, und wir sehen darin die Bestätigung der Erwartung, die wir bereits am Anfang dieses Kapitels ausgesprochen haben.

Für die folgende generelle Erörterung der Serienzusammenhänge wollen wir die einfache Rydbergsche Formel zugrunde legen, auch wenn wir sie dabei auf Fälle anwenden, bei denen sie in praxi zur Darstellung nicht völlig ausreicht.

Das Schema der Haupt-, Neben- und Bergmannserien. Die Serienzusammenhänge lassen sich am besten an einem Beispiel studieren, und wir betrachten dazu das einfachste Alkalibogenspektrum, nämlich das des Lithiums. In Fig. 11, II ist dies Spektrum in derselben Weise schematisch dargestellt wie in Fig. 1, II das Wasserstoffspektrum. Zunächst sehen wir (bei Drehung des Figurenbandes um 90°) in dem obersten Spektralstreifen das Gesamtspektrum, darunter sind in vier weiteren Spektralstreifen die Linien herausgezogen, die zu je einer Serie gehören. Wir betrachten zuerst die mit H.S. = *Hauptserie* bezeichnete Serie, deren erstes Glied die bekannte rote Lithiumlinie $\lambda = 6708$ ist. Die Linien dieser Serie zeichnen sich dadurch aus, daß sie leicht in Selbstumkehr erscheinen und vom unerregten Lithiumdampf absorbiert werden. Wenn wir die Frequenzen der Linien dieser Serie durch eine Rydbergformel darstellen wollen, so haben wir zwei Größen, nämlich den konstanten Term T_1 und die Konstante a der Rydbergfunktion, so zu bestimmen, daß die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung möglichst klein sind. Wie man das praktisch durchführt, wollen wir hier nicht erörtern, sondern verweisen deswegen z. B. auf das schon erwähnte Buch von PASCHEN-GÖTZE, Kapitel III. Es sei also gefunden, daß der konstante Term den Wert $T_1 = T_{\text{H. S.}}$ und die Größe a den Wert $a = p$ hat. Die Wahl des Buchstabens p rührt dabei her von dem englischen Namen der Hauptserie "principal serie".

Die Formel zur Darstellung der Hauptserie lautet dann also:

$$\nu = T_{\text{H. S.}} - \frac{R}{(m + p)^2}, \quad m = 2, 3, 4 \dots \text{Hauptserie.}$$

Wir beginnen bei der Zählung von m mit 2, weil dann die Konstante p den kleinsten Wert annimmt.

Nunmehr betrachten wir die beiden Serien, die in Fig. 11, II über und unter der Hauptserie eingezeichnet sind. Diese Serien werden *Nebenserien* genannt. Die Linien der oberen Serie, sog. *II. Nebenserie*, sind im allgemeinen scharf, und diese Serie heißt deshalb auch die *scharfe Nebenserie*, während die Linien der unteren Serie, der sog. *I. Nebenserie*, meist diffus sind, weswegen diese Serie auch *diffuse Nebenserie* genannt wird. Bei dem Versuch einer formelmäßigen Darstellung der beiden Serien stellt sich heraus, was man auf Spektrogrammen häufig direkt sehen kann, und was natürlich auch aus Fig. 11, II sofort ersichtlich ist, daß die beiden Nebenserien *derselben Grenze* (in der Fig. 11, II als gestrichelte Linie eingezeichnet) zustreben. Es muß also der konstante Term für beide Serien denselben Wert haben, wir wollen ihn $T_{N.s.}$ nennen. Für den Laufterm ergeben sich dagegen, wenn wir ihn durch eine Rydbergfunktion darstellen, verschiedene Werte der Konstanten a . Es hat sich eingebürgert, dieselbe für die scharfe Nebenserie mit dem Buchstaben s und für die diffuse Nebenserie mit dem Buchstaben d zu bezeichnen. Die Nebenserien werden also durch folgende Formeln dargestellt:

$$\nu = T_{N.s.} - \frac{R}{(m+s)^2}, \quad m = 2, 3, 4 \dots \text{ II. Nebenserie,}$$

$$\nu = T_{N.s.} - \frac{R}{(m+d)^2}, \quad m = 3, 4, 5 \dots \text{ I. Nebenserie.}$$

Auf die verschiedene Wahl des kleinsten Wertes von m werden wir wieder geführt durch das Bestreben, den Konstanten s und d möglichst kleine Werte beizulegen, wobei man allerdings bei der II. Nebenserie zwischen 2 und 3 schwanken kann, ein Punkt, auf den wir sogleich noch zurückkommen werden.

Schließlich haben wir in Fig. 11, II noch eine vierte Serie, die sog. *Bergmannserie*, deren Linien im Ultraroten liegen. Bei Li sind von dieser Serie nur zwei Linien bekannt. Indem wir den Grenzterm dieser Serie mit $T_{B.s.}$ bezeichnen und für die Konstante der Rydbergformel zur Darstellung des Lauftermes den Buchstaben f (nach der englischen Bezeichnung „fundamental serie“) wählen, erhalten wir die Formel:

$$\nu = T_{B.s.} - \frac{R}{(m+f)^2}, \quad m = 4, 5, 6 \dots \text{ Bergmannserie.}$$

Auf den kleinsten Wert $m = 4$ werden wir hier ohne weiteres geführt, weil f dann eine ganz kleine Größe ist. Auch die Konstanten d und p sind bei Li noch recht klein, was bedeutet, daß die entsprechenden Termfolgen nahezu wasserstoffähnlich sind, dagegen hat s ungefähr den Wert $+0,6$, was eine sehr starke Abweichung von der Wasserstoffähnlichkeit bedeutet, eine Eigentümlichkeit, die bei den meisten Spektren für die Laufterme der II. Nebenserien charakteristisch ist.

Die graphische Darstellung des Serienverlaufs nach MADELUNG. Diese Verhältnisse übersieht man sehr gut, wenn man zur graphischen Darstellung des Serienverlaufes eine Methode verwendet, die von MADELUNG¹ angegeben worden ist. In Fig. 13, II geben wir diese Darstellung für das Li-Bogenspektrum. Hier sind als Ordinaten genau so und in demselben Maßstabe wie in Fig. 11, II Frequenzen ($\nu \text{ cm}^{-1}$) aufgetragen. Auf der Abszissenachse markieren wir unter Benutzung desselben Frequenzmaßstabes² die Werte der Wasserstoffterme in der Weise, daß die Abstände der vertikalen Linien vom linken Rande der Figur gleich $\frac{R}{m^2}$ sind. Wenn wir die Figur um 90° drehen, so stellen also diese nun horizontalen Linien die Niveaus des Wasserstoffatoms dar, genau so wie z. B. in Fig. 2, II. In dieses Koordinatensystem tragen wir nun die Frequenzen der Serienlinien in der Weise ein, daß die Frequenz jeder Spektrallinie auf derjenigen Vertikalen $\frac{R}{m^2}$ abgetragen wird, die dasselbe m hat wie die Laufzahl der betreffenden Linie. Mit wachsendem m verschieben sich also die Linien einer Serie von rechts nach links und rücken gleichzeitig in die Höhe. Legen wir durch die den einzelnen Serienlinien entsprechenden Punkte eine Kurve, so ist deren Verlauf charakteristisch für die Funktion $T(m)$, durch die wir die Laufterme darstellen können. Würde $T(m)$ genau gleich den Wasserstofftermen, also $T(m) = \frac{R}{m^2}$ sein, so ersieht man aus der Gleichung der Serie

$$\nu = T_1 - \frac{R}{m^2},$$

¹ E. MADELUNG, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 374. 1926.

² Es ist nicht unbedingt nötig, denselben Frequenzmaßstab zu nehmen, es genügt, die Längen auf der Abszissenachse proportional $\frac{1}{m^2}$ zu machen, wie es MADELUNG tut. Dadurch ändert sich nur die Neigung der Kurven.

daß sich in unserem Diagramme, in dem ν als Ordinate und $\frac{R}{m^2}$ als Abszisse aufgetragen ist, eine gerade Linie ergeben müßte, die unter 45° geneigt von rechts unten nach links oben verläuft und die Ordinatenachse im Punkte $\nu = T_1$ schneidet. Ist $T(m) = \frac{R}{(m+a)^2}$, so ergibt sich keine Gerade, sondern eine Kurve, deren Krümmung um so stärker ist, je größer a , d. h. die Abweichung von den Wasserstofftermen, ist. Außerdem übersieht man leicht, daß die Kurven konkav nach unten sind, wenn $a < 0$ ist, und konvex nach unten, wenn $a > 0$ ist. In jedem Falle wird die Krümmung mit wachsendem m immer kleiner, da ja alle Terme mit wachsendem m immer wasserstoffähnlicher werden. Extrapolieren wir die Kurven über die beobachteten Serienlinien hinaus, so schneiden sie die Ordinatenachse wieder in dem Punkte, dessen Frequenz gleich dem Grenzterm der Serie ist.

Wenn wir nun die speziellen Verhältnisse des Li-Spektrums in Fig. 13, II betrachten, so sehen wir, daß sich für die Hauptserie (H.S.), die I. Nebenserie (I. N.S.) und die Bergmannserie (B.S.) sehr nahezu gerade Linien ergeben, was also heißt, daß die Konstanten p , d und f der Rydbergfunktionen bei diesen Serien sehr klein sind. Am stärksten von diesen dreien ist die Krümmung immer noch bei der Hauptserie, und zwar ist dieselbe, wie man aus der Abweichung gegen die schwach gestrichelte, genau unter 45° geneigten Geraden erkennt, schwach konkav nach unten. Das heißt also: die Konstante p des Lauftermes $\frac{R}{(m+p)^2}$ ist negativ. Ausgesprochen stark ist die Krümmung bei der II. Nebenserie (II. N.S.). Die ausgezogene Kurve für diese entspricht dem Fall, daß wir die Zählung des Lauftermes mit $m = 2$ beginnen. Dann ist die Kurve konvex nach unten, und es ist also die Rydbergkonstante s des Lauftermes $\frac{R}{(m+s)^2}$ positiv. Dem entspricht der schon angegebene Wert $s = +0,6$. Dieser Befund legt es nahe, die Zählung nicht mit $m = 2$, sondern mit $m = 3$ anzufangen. Dann ergibt sich die gestrichelte Kurve, die nun konkav nach unten ist. Das s' , das dieser Zählung entspricht, ist also negativ. Da $s' = s - 1$ ist, so ist $s' = -0,4$. Beide Fälle entsprechen also der Forderung $|s| < 1$, die wir für die Numerierung der Laufzahlen aufgestellt haben. Eine Entscheidung darüber, welcher Zählung der Vorzug zu geben ist,

läßt sich vorderhand nicht fällen. Wir werden später auf diese Frage nochmals zurückkommen, wenn wir den Zusammenhang zwischen den empirischen Laufzahlen und den wahren Quantenzahlen besprechen. Die Tatsache, daß sich für die Konstanten s der Laufterme der II. Nebenserie bei den meisten Spektren Werte ergeben, die nahe bei 0,5 liegen, hat früher die Spektroskopiker veranlaßt, diese Terme mit halbzahligen Laufzahlen, also $m = 2,5; 3,5; 4,5 \dots$ usw. zu berechnen. Dann werden die Rydbergkorrekturen natürlich wesentlich kleiner. Diese Berechnungsart und dementsprechende Bezeichnungen finden sich vielfach in älteren Arbeiten. Nachdem man erkannt hat, daß diesen halbzahligen Werten keine atomphysikalische Bedeutung zukommt, hat man dieselben durch ganzzahlige ersetzt, und zwar hat sich dabei die Zählung mehr und mehr eingebürgert, die der ausgezogenen Kurve der Fig. 13, II entspricht, bei der also das m der II. Nebenserie mit $m = 2$ für das erste Glied beginnt. Auch wir wollen, solange es sich um die empirischen Laufzahlen handelt, durchweg diese Zählung benutzen.

Die Werte der Grenzterme. Wir betrachten nun die Grenzterme, deren Werte bisher noch unbestimmt blieben. Für den gemeinsamen Grenzterm der Nebenserien ergibt sich nach der empirisch aus den Spektren erschlossenen *Regel von RYDBERG-SCHUSTER* folgender Zusammenhang zwischen diesem und dem Laufterm der Hauptserie: *Es ist die Differenz der Grenzterme der Hauptserie und der Nebenserien gleich der Frequenz der ersten langwelligsten Linie der Hauptserie* (für Li die Linie $\lambda = 6708$). In Fig. 11, II oder auch 13, II kann man dieses Gesetz leicht durch Abgreifen der entsprechenden Strecken mit dem Zirkel oder Zentimetermaß verifizieren. In Formeln ergibt sich also die Beziehung

$$T_{\text{H.S.}} - T_{\text{N.S.}} = T_{\text{H.S.}} - \frac{R}{(2+p)^2},$$

woraus folgt:

$$T_{\text{N.S.}} = \frac{R}{(2+p)^2}.$$

Es ist also *der Grenzterm der Nebenserie ein bestimmter Wert der Lauftermfolge der Hauptserie*, und zwar der Wert derselben, für den $m = 2$ ist.

Eine analoge von RUNGE entdeckte Beziehung bestimmt den *Grenzterm der Bergmannserie*: *Es ist die Differenz der Grenzen der Nebenserien und der Bergmannserie gleich der Frequenz der*

ersten Linie der diffusen I. Nebenserie (für Li die Linie $\lambda = 6103,5$). In Formeln ausgedrückt ist also

$$T_{N.S.} - T_{B.S.} = T_{N.S.} - \frac{R}{(3 + d)^2},$$

also

$$T_{B.S.} = \frac{R}{(3 + d)^2}.$$

Schließlich ergibt sich für den Grenzterm der Hauptserie folgendes: Der empirisch gefundene Wert $T_{H.S.}$ stimmt überein mit dem Wert der Termfolge $\frac{R}{(m + s)^2}$, den man erhält, wenn man in der nur von $m = 2$ an durch die scharfe Nebenserie festgelegten Folge $m = 1$ setzt. Es ist also

$$T_{H.S.} = \frac{R}{(1 + s)^2}.$$

Nachdem wir gesehen haben, daß auch die Grenzterme nur spezielle Werte der schon bekannten Termfolgen sind, können wir die Serien in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{R}{(1 + s)^2} - \frac{R}{(m + p)^2}, & m = 2, 3, 4 \dots \text{Hauptserie,} \\ \nu &= \frac{R}{(2 + p)^2} - \frac{R}{(m + s)^2}, & m = 2, 3, 4 \dots \text{II. Nebenserie,} \\ \nu &= \frac{R}{(2 + p)^2} - \frac{R}{(m + d)^2}, & m = 3, 4, 5 \dots \text{I. Nebenserie,} \\ \nu &= \frac{R}{(3 + d)^2} - \frac{R}{(m + f)^2}, & m = 4, 5, 6 \dots \text{Bergmannserie.} \end{aligned}$$

Die Paschenschen Termsymbole. Um die Schreibweise zu vereinfachen, hat man für die Rydbergfunktionen *abgekürzte, symbolische Bezeichnungen* eingeführt. Von den zahlreichen vorgeschlagenen Symbolen sind die meisten wieder aus der Literatur verschwunden. Nur die von PASCHEN angegebene Bezeichnungsweise findet zur Zeit in der praktischen Spektroskopie noch vielfach Verwendung. Neuerdings ist ihr allerdings eine etwas andere, von RUSSELL und SAUNDERS vorgeschlagene Symbolik an die Seite getreten, die sich im Zusammenhange mit der theoretischen Deutung der Spektren als besonders zweckmäßig erwiesen hat. Da wir bei den Figuren dieses Buches vor allem Wert darauf legen, den Zusammenhang mit den tabellarischen Zusammenfassungen des empirischen Zahlenmaterials, also den Büchern von PASCHEN-GÖTZE und FOWLER, möglichst eng zu

gestalten, wollen wir in erster Linie die *Paschensche Symbolik* zur Bezeichnung der Terme benutzen, haben aber auch die neue Bezeichnung jeweils wenigstens in den Energiediagrammen angegeben, um so den Zusammenhang zwischen beiden klar herauszustellen. Auf die Russell-Saunderssche Symbolik werden wir später noch zurückkommen.

Nach PASCHEN bezeichnet man einen Term mit der Laufzahl m und der Rydbergkonstante a durch das Symbol (m, a) . Es ist also

$$(m, a) = \frac{R}{(m + a)^2}.$$

Statt (m, a) schreibt man häufig auch m, a oder noch einfacher ma . Indem wir diese letzte einfachste Bezeichnung benutzen, schreiben sich die Serienformeln wie folgt:

$$\begin{aligned} \nu &= 1s - mp & m &= 2, 3, 4 \dots \text{Hauptserie} \\ \nu &= 2p - ms & m &= 2, 3, 4 \dots \text{II. Nebenserie} \\ \nu &= 2p - md & m &= 3, 4, 5 \dots \text{I. Nebenserie} \\ \nu &= 3d - mf & m &= 4, 5, 6 \dots \text{Bergmannserie.} \end{aligned}$$

Diese Bezeichnungen sind in Fig. 11, II bei den einzelnen Serien angebracht. Der symbolischen Bezeichnung entsprechend nennen wir die verschiedenen Terme auch kurz s -, p -, d - und f -Terme oder sprechen auch von einer s -Termfolge usw.

Das Niveauschema des Li-Bogenspektrums. Wenn wir von dem eigentlichen Spektrum zum Niveauschema der Quantenzustände des Li-Atoms übergehen, so ist klar, daß wir genau wie beim Wasserstoff die Terme als die durch $h \cdot c$ dividierten Energiewerte dieser Zustände aufzufassen haben. Wir werden also in Fig. 12, II die Termwerte in derselben Weise wie bei analogen früheren Figuren, von einer oberen horizontalen Nulllinie aus nach unten abtragen und wollen dabei die Termwerte, die zu einer bestimmten Folge gehören, untereinander, die einzelnen Termfolgen nebeneinander auftragen. Neben jedes horizontale Niveau schreiben wir das der Paschenschen Bezeichnung entsprechende Symbol. Fig. 11, II und 12, II sind dabei natürlich wieder in demselben Frequenzmaßstabe gezeichnet. Ihr Zusammenhang mag noch durch folgende Angaben erläutert werden. Wir erhalten aus Fig. 11, II die Werte der Laufterme, indem wir den Abstand einer Spektrallinie von der Grenze der Serie, zu der

die Linie gehört, ausmessen. Diese Strecken sind dann in Fig. 12, II von dem oberen Nullniveau nach unten abgetragen. Da für die Hauptserie in Fig. 11, II die Seriengrenze mit der oberen Horizontallinie zusammenfällt, so liegen die Linien der Hauptserie in Fig. 11, II in derselben Höhe wie die p -Niveaus in Fig. 12, II. Den $3d$ -Term erhalten wir z. B. in Fig. 11, II aus dem Abstände der Linie $\lambda = 6103,5$ von der gestrichelten Grenze der I. Nebenserie $\nu = 2p - md$.

Die Skala der effektiven Quantenzahlen. In Fig. 12, II tritt nun die Größe der Terme und damit die Lage der Energieniveaus des Li-Atoms deutlich in die Erscheinung. Um auch in dieser Abbildung den Grad der Abweichung der Terme von den Wasserstofftermen zum Ausdruck zu bringen, haben wir in derselben wie auch in analogen, später folgenden Figuren auf der rechten Seite eine mit $\sqrt{\frac{R}{\nu}}$ überschriebene Skala angebracht. Für die Wasserstoffterme $\nu = \frac{R}{n^2}$ ist also $\sqrt{\frac{R}{\nu}} = n$ gleich einer ganzen Zahl, der Hauptquantenzahl. Die ganzzahligen Werte dieser Skala geben also die Lage der Wasserstoffterme an. Die Abweichung eines beliebigen Termes ν vom Wasserstoffterm können wir statt durch die Rydbergkorrektion auch durch die sog. „effektive Quantenzahl“ n^* messen, die definiert ist durch die Gleichung

$$\nu = \frac{R}{n^{*2}},$$

so daß also $n^* = \sqrt{\frac{R}{\nu}}$ ist. An der genannten Skala haben wir auch zwischen den ganzzahligen Werten von n bestimmte, dazwischen liegende Werte von n^* angegeben, die es gestatten, den Wert der effektiven Quantenzahl für die wichtigsten Terme an dieser Skala abzulesen. So können wir z. B. aus Fig. 12, II ablesen, daß für den Term $1s$ die effektive Quantenzahl $n^* = 1,59$, für den $2s$ -Term $= 2,6$ ist, in Übereinstimmung mit unserer früheren Angabe, daß die Konstante s der Rydbergfunktion für die s -Termfolge des Li den Wert $s = +0,6$ hat. Auch die schon erwähnte nahe Wasserstoffähnlichkeit der übrigen Terme ist an dieser Skala gut erkennbar. Die effektiven Quantenzahlen für die p -Terme sind: für $2p$: $n^* = 1,96$, für $3p$: $n^* = 2,95$ usw. Die Konstante p der Rydbergfunktion hat also den Wert $p = -0,05$.

Entstehung und Eigenschaften der Serien. Die Entstehung der Spektrallinien als Übergänge zwischen zwei Termen deuten wir wieder an durch schräge Verbindungslinien, die wir mit den Wellenlängenwerten versehen, und deren Dicke ein ungefähres Maß für die Intensität der betreffenden Spektrallinie gibt. Wie dabei die vier Serien des Spektrums durch Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus entstehen, ist aus Fig. 12, II so unmittelbar ersichtlich, daß wir darauf kaum noch im einzelnen hinzuweisen brauchen. Die Hauptserie entsteht durch Übergänge von den p -Niveaus zum tiefsten s -Niveau $1s$, die Nebenserien durch Übergänge von den höheren s - und den d -Niveaus zum tiefsten p -Niveau $2p$, die Bergmannserie durch Übergänge von den f -Niveaus zum tiefsten d -Niveau $3d$.

Von den vier Serien ist die Hauptserie dadurch ausgezeichnet, daß für ihre Linien der Endzustand der Emission das energetisch tiefste Niveau ist, das in unserem Niveauschema überhaupt vorkommt. An und für sich wäre es zunächst natürlich denkbar, daß energetisch noch tiefer liegende Zustände existieren, die sich bisher der Beobachtung entzogen haben. Daß dies sicher nicht so ist, sondern daß der Term $1s$ tatsächlich den Normalzustand des Atoms darstellt, beweist die schon erwähnte Tatsache, daß Lithiumdampf bei niedrigen Temperaturen die Linien der Hauptserie absorbiert. Da nach BOHR ein *Absorptionsprozeß die einfache Umkehrung des Emissionsprozesses ist* und also durch Absorption eines Lichtquants $h \cdot c \cdot \nu$ das Atom von einem tieferen Niveau auf ein um die Energie $h \cdot c \cdot \nu$ höheres gehoben wird, so kann bei genügend niedriger Temperatur, bei der sich praktisch alle Atome im energetisch tiefsten Zustande befinden, ein Dampf oder Gas nur die Frequenzen absorbieren, die in unserem Niveauschema von diesem Zustande aus nach oben gehen. Da bei Li die von $1s$ nach oben führenden Linien der Hauptserien absorbiert werden, beweist dies, daß der Zustand $1s$ des Li-Atoms der Normalzustand ist.

Daß die *Nebenserien* und auch die *Bergmannserie* von unangeregtem Dampf *nicht absorbiert* werden, liegt daran, daß die ihren Linien entsprechenden Übergänge, wenn wir sie Absorptionsprozessen entsprechend von unten nach oben betrachten, von Zuständen des Atoms ($2p$ und $3d$) ausgehen, zu deren Erzeugung dem Atom schon eine beträchtliche Energie zu-

geführt werden muß. Bei genügend hoher Temperatur, z. B. im elektrischen Ofen oder in den Sternen, kann dieser Fall realisiert werden, und dann treten auch diese Serien in Absorption auf.

Die Energien, die dem Atom zugeführt werden müssen, um einen bestimmten angeregten Zustand zu erzeugen, lassen sich wieder einfach ablesen an der auf der linken Seite der Niveaufigur angebrachten Voltskala. Wir sehen z. B., daß zur Erzeugung des $2p$ -Zustandes von Li 1,84 Volt erforderlich sind. Dies ist gleichzeitig auch die Energie, die wir dem unangeregten Li-Atom zuführen müssen, um die rote Li-Linie $\lambda = 6708,85$ in Emission zu erzeugen. *Die Anregungsenergie irgendeiner Linie des Serienspektrums ist um so größer, je höher der Term liegt, der den Anfangszustand für die Emission dieser Linie bildet.* Um das obere Grenzniveau zu erreichen, sind 5,37 Volt erforderlich. Dies ist also die *Ionisierungsspannung des Li-Atoms.*

Viele auf die Anregung der Spektrallinien durch Elektronenstoß bezüglichen Tatsachen lassen sich aus den Niveaufiguren dieses Buches leicht ablesen. Wir begnügen uns hier mit diesen kurzen Bemerkungen und verweisen wegen aller Einzelheiten auf Bd. III dieser Sammlung: Anregung von Quantensprüngen durch Stöße von J. FRANCK und P. JORDAN. Insbesondere empfehlen wir dem Leser des Buches von FRANCK und JORDAN, bei dem Studium der im dritten Kapitel behandelten Tatsachen die Niveaufiguren des vorliegenden Buches zur Hand zu nehmen.

Die Zuordnung der Quantenzahlen k und n zu den Termen. Fig. 12, II läßt deutlich noch zwei sehr wichtige Tatsachen erkennen:

1. *Die Vielfachheit der durch die Terme gegebenen Zustände ist genau dieselbe wie die Vielfachheit der Wasserstoffterme bei Berücksichtigung der Relativität allein, entsprechend der einfachen n_k -Klassifikation im Niveauschema der Fig. 3, II.*

2. *Die Übergänge zwischen den Niveaus der Fig. 12, II, die zur Entstehung der 4 Serien führen, sind, wie der Vergleich von Fig. 3, II und 12, II zeigt, genau dieselben wie die Übergänge, die wir in Fig. 3, II aus der Auswahlregel für k erhalten haben.* Es treten in beiden Figuren stets nur Übergänge zwischen Termen auf, die zu nebeneinanderliegenden Termfolgen gehören.

Diese beiden Tatsachen zwingen direkt dazu, auch die Vielfachheit der Terme des Li-Spektrums durch eine n_k -Klassifikation und die Entstehung der speziell beobachteten 4 Serien durch die Auswahlregel für k zu erklären.

Wir kommen also zu folgender *Zuordnung von azimutalen Quantenzahlen k zu den Termfolgen*, die zuerst von SOMMERFELD angegeben wurde:

$$\begin{array}{ll} s\text{-Terme} & k = 1 \\ p\text{-Terme} & k = 2 \\ d\text{-Terme} & k = 3 \\ f\text{-Terme} & k = 4 \\ \text{Auswahlregel} & \Delta k = \pm 1. \end{array}$$

Bei dieser Normierung verstehen wir tatsächlich das Auftreten der 4 Serien wie auch weiterer Kombinationslinien, die nach der Auswahlregel erlaubt sind und auf die wir noch später zurückkommen werden.

Was nun die Werte von n betrifft, so werden wir bei den wasserstoffähnlichen p -, d - und f -Termen nicht zweifeln, daß die Laufzahlen, die wir zur Abzählung dieser Terme eingeführt haben, mit den Werten der wahren Hauptquantenzahlen übereinstimmen. Diese Normierung ist auch insofern im Einklange mit der Zuordnung der k -Werte, als dann für die tiefsten Terme dieser Folgen $n = k$ ist und die Bedingung $k \leq n$ niemals verletzt wird. Für die s -Terme können wir dagegen nicht ohne weiteres sagen, ob dem tiefsten s -Term die Hauptquantenzahl 1 oder 2 zuzuordnen ist. Wie eine spätere generelle Diskussion der Werte der Hauptquantenzahlen zeigen wird, müssen wir tatsächlich *dem 1s-Term des Li die Hauptquantenzahl $n = 2$* zuordnen. Durch diese Erfahrung mögen wir darauf vorbereitet sein, daß auch bei den p -, d - und f -Termen anderer Elemente der Fall eintreten kann, daß die tatsächliche Hauptquantenzahl nicht mit der empirisch zugeordneten Laufzahl übereinstimmt.

Laufzahlen oder Hauptquantenzahlen zur Bezeichnung der Terme? Bei dieser Sachlage könnte es zweckmäßig erscheinen, in den Bezeichnungen der Terme von vornherein anstatt der empirischen Laufzahlen die richtigen Hauptquantenzahlen einzuführen. Wir haben aber davon abgesehen aus zwei praktischen Gründen:

1. Wie wir in einem späteren Kapitel ausführlich darlegen werden, sind die wahren Hauptquantenzahlen für die verschie-

denen Elemente sehr verschieden. Es ist daher nicht leicht, immer im Kopfe zu haben, mit welcher Hauptquantenzahl für ein bestimmtes Element jede der verschiedenen Termfolgen beginnt. Bei schriftlichen Darlegungen, insbesondere Originalarbeiten, ist es natürlich leicht möglich und häufig auch empfehlenswert, die richtigen Hauptquantenzahlen in die Termsymbole einzusetzen. Im Gespräch oder im Vortrage ist es aber fast ausgeschlossen, das komplizierte System der wahren Hauptquantenzahlen zu benutzen. Da es außerdem in solchen Fällen selten von Wichtigkeit ist, den Wert der Hauptquantenzahl durch Angabe des Termsymbols zum Ausdruck zu bringen, sondern viel häufiger der Wunsch besteht, klarzumachen, ob es sich um den ersten, zweiten, dritten usw. Term einer Folge handelt, ist es viel zweckmäßiger, *für diese Zählung der Terme eine für alle Elemente gleichartige Methode beizubehalten*, die die Spektroskopiker sich schon in Form der empirischen Laufzahlen geschaffen haben.

2. Wir legen Wert darauf, die Termbezeichnungen dieses Buches und insbesondere der Figuren möglichst in Einklang zu bringen mit den Bezeichnungen der tabellarischen Zusammenstellung der Spektren von PASCHEN und GÖTZE, in der durchweg die empirischen Laufzahlen benutzt werden. Indem wir dieselben Bezeichnungen benutzen, ist es leicht möglich, den etwa benötigten genauen Zahlenwert eines in einer Figur vorkommenden Termes in den Zahlentabellen nachzuschlagen.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß in dem Buche von A. FOWLER die Normierung der Laufzahlen eine etwas andere ist als bei PASCHEN-GÖTZE und den Figuren dieses Buches. FOWLER benutzt die von RYDBERG vorgeschlagene Numerierung, bei der *die Laufzahlen der s- und p-Terme mit 1, der d-Terme mit 2 und der f-Terme mit 3 beginnen*. Außerdem verwendet FOWLER bei den Dublettspektren statt der kleinen lateinischen Buchstaben *s, p, d, f* die griechischen Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \varphi$. Die folgende kleine Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Terme in der Bezeichnung der beiden Autoren:

PASCHEN: $1s, 2s, 3s; 2p, 3p, 4p; 3d, 4d, 5d; 4f, 5f, 6f$.

FOWLER: $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma; 1\pi, 2\pi, 3\pi; 2\delta, 3\delta, 4\delta; 3\varphi, 4\varphi, 5\varphi$.

Auch bei den in diesem Buche vorkommenden Figuren von solchen Spektren, die in den tabellarischen Zusammenstellungen

von PASCHEN-GÖTZE und FOWLER noch nicht enthalten sind, haben wir der Einheitlichkeit halber die Bezeichnung von PASCHEN einschließlich der Numerierung der Laufzahlen durchweg beibehalten, auch wenn in den Originalarbeiten andere Bezeichnungen benutzt werden. Um aber den Zusammenhang zwischen den Bezeichnungen der Figuren und der Originalarbeit jeweils klarzustellen, haben wir unter den Figuren die verschiedenen Bezeichnungen in kleinen Tabellen untereinandergestellt. In den Zeilen mit „statt“ stehen die Bezeichnungen der Figur und darunter unter Voranstellung der Anfangsbuchstaben der betreffenden Autoren die Bezeichnungen der Originalarbeit, die unten zitiert ist.

§ 2. Die Dublettstruktur der Alkali-Bogenspektren.

Nachdem wir schon beim Wasserstoff gesehen haben, daß die einfache n_k -Klassifikation der Quantenzustände nicht genügt zur Erklärung sämtlicher Beobachtungstatsachen, sind wir darauf vorbereitet, auch bei den Alkalispektren auf Tatsachen zu stoßen, die sich nur unter Zugrundelegung der Hypothese des rotierenden Elektrons und der dadurch erweiterten Modellvorstellung verstehen lassen.

Beim Li-Spektrum machen sich diese Erfahrungstatsachen nur in minutiösen Effekten von derselben Größenordnung wie bei Wasserstoff bemerkbar. Es zeigt sich nämlich bei genauer spektroskopischer Analyse, daß die rote Li-Linie $\lambda = 6708$, sowie auch die Linien der beiden Nebenserien Doppellinien mit der sehr kleinen Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 0,33 \text{ cm}^{-1}$ sind.

Diese Dublettstruktur der Alkalispektren tritt in um so größerer Form in die Erscheinung, zu je schwereren Alkalien wir übergehen.

Das Na-Spektrum und die Duplizität der p -Terme. Wenn wir das Na-Spektrum in Fig. 17, II betrachten, so sind die *D-Linien* die bekannteste Äußerung der Dublettstruktur dieser Spektren. Diese bilden das erste Glied der *Hauptserie*. Auch deren höhere Glieder sind Doppellinien, wobei die stärkere Linie stets auf der kurzwelligeren Seite liegt. *Diese Doppellinien rücken mit wachsender Laufzahl immer näher aneinander*, so daß also die beiden den Einzellinien des Dubletts entsprechenden Serien gegen dieselbe

Grenze konvergieren. In den Nebenserien dagegen haben wir Dubletts, bei denen umgekehrt die stärkere Linie auf der langwelligen Seite liegt und die *Frequenzdifferenz unabhängig von der Laufzahl konstant bleibt* innerhalb jeder der beiden Nebenserien. Sie ist zahlenmäßig gleich der Frequenzdifferenz der beiden *D*-Linien. *Die beiden Einzelserien*, aus denen die Dubletts der beiden Nebenserien bestehen, *konvergieren* also *gegen zwei um den Dublettabstand verschiedene Grenzen*.

Diesen empirischen Befund können wir sofort erklären, wenn wir annehmen, daß sämtliche *p*-Terme doppelt sind und daß die Aufspaltung der *p*-Terme mit wachsender Laufzahl gegen Null konvergiert. Wir wollen entsprechend der Paschenschen Symbolik diese beiden *p*-Terme durch die Indices 1 und 2 unterscheiden derart, daß der Index 1 immer dem kleineren und der Index 2 dem größeren Term zugeordnet ist. Dann haben wir also in der symbolischen Schreibweise folgende Serien:

$$\begin{array}{lcl}
 \left. \begin{array}{l} \nu = 1s - mp_1 \\ \nu = 1s - mp_2 \end{array} \right\} & m = 2, 3, 4 \dots & \text{Hauptserie} \\
 \\
 \left. \begin{array}{l} \nu = 2p_1 - ms \\ \nu = 2p_2 - ms \end{array} \right\} & m = 2, 3, 4 \dots & \text{II. Nebenserie} \\
 \\
 \left. \begin{array}{l} \nu = 2p_1 - md \\ \nu = 2p_2 - md \end{array} \right\} & m = 3, 4, 5 \dots & \text{I. Nebenserie} \\
 \\
 \nu = 3d - mf & m = 4, 5, 6 \dots & \text{Bergmannserie.}
 \end{array}$$

Das Niveauschema des Na-Spektrums. Im Niveauschema Fig. 18, II tragen wir der Tatsache der Duplizität der *p*-Terme Rechnung, indem wir die beiden *p*-Termfolgen nebeneinander auftragen. Die Niveauunterschiede sind dabei allerdings so gering, daß sie höchstens bei $2p_1$ und $2p_2$ in der Figur eben erkennbar sind, während die Unterschiede der höheren *p*-Terme in der Figur nicht mehr darstellbar sind. Aber die prinzipiell wichtige Erweiterung, die dadurch im Niveauschema und auch in der Zahl der den Spektrallinien entsprechenden Übergängen eintritt, läßt sich bei dieser Art der Anordnung gut übersehen. Man erkennt leicht, daß die *konstante Frequenzdifferenz im ersten Glied der Hauptserie und in den beiden Nebenserien einfach gleich der Differenz der beiden Niveaus $2p_1$ und $2p_2$ ist*, die im ersten Falle den Anfangszustand, im zweiten den Endzustand der Emission bilden,

während der Endzustand im ersten und die Anfangszustände im zweiten Falle einfach sind.

Die Vertauschung der Intensitätsfolge der Dublettlinien bei Hauptserie und Nebenserien können wir verstehen, wenn wir die Annahme machen, daß die Kombination eines p_1 -Termes mit einem s - oder d -Term stets größere Intensität gibt als die Kombination mit dem entsprechenden p_2 -Term, ganz gleichgültig, ob die p -Terme dabei Anfangs- oder Endzustand der Emission sind. Auf eine wesentliche Verschärfung dieses Intensitätsgesetzes werden wir noch zurückkommen.

Die Duplizität der d -Terme. Schon bei Natrium machen sich in der I. Nebenserie Andeutungen dafür bemerkbar, daß auch die d -Terme *doppelt* sind. Diese Anzeichen bestehen darin, daß die Frequenzdifferenzen für die Dubletts der I. Nebenserie ein wenig kleiner ausfallen als für die der II. Nebenserie und des ersten Gliedes der Hauptserie. Dieser Verdacht findet dann seine volle Bestätigung bei den noch höheren Alkalien. Bei Kalium (Fig. 24, II und 25, II) rücken zwar die ersten Glieder der I. Nebenserie so weit ins Ultrarote, daß bei ihnen infolge der ungünstigen Spektrallage ein Nachweis der Duplizität der d -Terme wesentlich erschwert wird.

Die „verbotenen“ Linien $\nu = 1s - md$. Dagegen folgt dieselbe mit absoluter Sicherheit aus einem von DATTA¹ in Absorption beobachteten Dublett bei $\lambda = 4642,17$ und $4641,58 \text{ \AA}$. Diese Linien sind zu deuten als $\nu = 1s - 3d$, sie sind also Kombinationen des Grundterms $1s$ mit dem Term $3d$. Diese Linien sind, worauf wir unter Abschweifung vom eigentlichen Thema kurz eingehen müssen, *nach der Auswahlregel für k „verboten“*. Trotzdem treten sie bei allen Alkalien sowohl in Emission wie in Absorption auf unter Bedingungen, bei denen das Vorhandensein starker äußerer oder molekularer Felder ausgeschlossen ist. Wir haben diese Linien wegen des besonderen Interesses, das sie beanspruchen, in den Niveaufiguren sämtlicher Alkalien eingezeichnet. Bei Kalium ist auch ein zweites Serienglied $\nu = 1s - 4d$ bei $\lambda = 3649 \text{ \AA}$ bekannt, und bei Caesium sind neuerdings 6 Glieder

¹ S. DATTA, Proc. Roy. Soc. London Bd. 101, S. 539. 1922; über die Linien $1s - md$ siehe auch P. D. FOOTE, F. L. MOHLER u. W. F. MEGGERS, Phil. Mag. (6) Bd. 43, S. 659. 1922; N. BOHR, ebenda Bd. 43, S. 1112. 1922; A. L. M. SOWERBY u. S. BARRAT, Proc. Roy. Soc. London Bd. 110, S. 190. 1925.

der Serie $\nu = 1s - md$ von SHRUM, CARTER und FOWLER¹ in Emission gefunden worden. Das Auftreten dieser Linien unter den genannten Bedingungen weist darauf hin, daß die Auswahlregeln in dem Sinne zu verstehen sind, daß Übergänge, die ihnen widersprechen, nicht etwa völlig ausgeschlossen sind, sondern nur normalerweise so selten auftreten, daß die entsprechenden Linien nicht beobachtbar sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit für solche „verbotene“ Übergänge kann aber in den einzelnen Fällen sehr verschieden sein, und es ist vom theoretischen Standpunkte durchaus verständlich, daß in besonderen, vom Bau der Atome abhängigen Fällen die Übergangswahrscheinlichkeiten so groß werden, daß sich die betreffenden Linien leicht beobachten lassen.

Die Duplizität der Linien $1s - 3d$ beweist also, daß die $3d$ -Terme doppelt sind. Bei Rubidium, dessen Spektrum und Niveauschema in Fig. 30, II und 31, II dargestellt sind, folgt die Aufspaltung der d -Terme aber auch aus der Struktur der Linien der I. Nebenserie. Bei Caesium schließlich (Fig. 35, II, 36, II und 37, II) sind die Aufspaltungen der Terme so groß geworden, daß auch die f -Terme von K. W. MEISSNER² einwandfrei als *doppelt* nachgewiesen werden konnten.

Die Struktur des zusammengesetzten Dubletts. Die spektralen Erscheinungen, die sich dabei in der I. Nebenserie und der Bergmannserie ergeben, wollen wir am Beispiel des Cs-Spektrums erläutern. Wenn wir Fig. 35, II betrachten, so sehen wir, daß an Stelle je einer Linie in der I. Nebenserie und der Bergmannserie, wie wir sie bei Li beobachteten, nun je drei Linien auftreten. Die stärkste Linie dieses Gebildes, das wir nach der von RYDBERG eingeführten Bezeichnung ein „*zusammengesetztes Dublett*“ nennen wollen, ist die mittelste, für das erste Glied der I. Nebenserie von Cs, z. B. die Linie $\lambda = 34892,0 \text{ \AA}$; auf deren langwelligen Seite liegt ein schwacher Begleiter oder Satellit ($\lambda = 36127,0 \text{ \AA}$), während auf der kurzwelligen Seite in größerem Abstände eine dritte starke Linie ($\lambda = 30100,0$) liegt. Es stellt sich heraus, daß der *Frequenzabstand des Satelliten von der kurzwelligen dritten Linie gleich der Dublettaufspaltung in dem ersten Gliede der Hauptserie oder in*

¹ G. M. SHRUM, N. M. CARTER u. H. W. FOWLER, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 27. 1927.

² K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 378. 1921.

sämtlichen Gliedern der II. Nebenserie ist. Weiterhin beobachten wir, was besonders deutlich aus der Madelungschen Darstellung des Serienverlaufs in Fig. 37, II ersichtlich ist, daß mit wachsender Laufzahl der Abstand zwischen Satellit und Hauptlinie immer kleiner wird, während der Abstand des Satelliten, von der kurzwelligsten Linie in $\Delta\nu$ gemessen, unverändert bleibt. Dieses Verhalten können wir ohne weiteres aus der Annahme erklären, daß jeder d -Term doppelt ist, daß die Aufspaltung der d -Terme wesentlich kleiner ist als die der p -Terme gleicher Laufzahl, und daß mit wachsender Laufzahl m diese Aufspaltung der d -Terme immer kleiner wird und für $m = \infty$ gegen Null konvergiert. Wir wollen auch die beiden d -Terme durch Indices 1 und 2 unterscheiden, so daß $md_1 < md_2$ ist. Aus der Fig. 35, II ist nun schon ersichtlich, daß die aus je drei Linien bestehenden Liniengebilde Einzelglieder der folgenden drei Serien sind, in die die I. Nebenserie zerfällt:

$$\nu = 2p_1 - md_1 \quad \text{stärkste mittlere Linie,}$$

$$\nu = 2p_1 - md_2 \quad \text{langwelliger Satellit,}$$

$$\nu = 2p_2 - md_2 \quad \text{kurzwelligste Linie.}$$

Satellit und stärkste Linie haben, wie es sein muß, dieselbe Grenze, die Differenz zweier Linien mit gleichem m der zweiten und dritten Serie, wie auch die Differenz der Grenzen der beiden ersten und der dritten Serie ist gleich $2p_2 - 2p_1$.

Die inneren Quantenzahlen j der p - und d -Terme. Das Niveauschema der Fig. 36, II zeigt zwar schon deutlich, wie die drei Linien des ersten Gliedes der I. Nebenserie durch Übergänge zwischen den $2p$ - und $3d$ -Termen entstehen; wir wollen das aber an Fig. 12, I nochmals besonders erläutern. Bei dieser sind die Niveaus in derselben Weise angeordnet wie bei den früheren Fig. 3, I und 8, I S. 33. Wir sehen hier besonders anschaulich, wie die drei im unteren Spektrum vorhandenen Linien durch die direkt über den Linien eingezeichneten Übergänge zwischen den d - und p -Niveaus entstehen und erkennen, daß das zusammengesetzte Dublett, wenn sämtliche möglichen vier Übergänge tatsächlich vorkämen, noch durch die gestrichelte Linie, dem gestrichelten Übergang entsprechend, ergänzt werden müßte. *Diese Linie tritt tatsächlich bei normalen Anregungsbedingungen nicht auf*, und wir sehen darin das Wirken einer *Auswahlregel* für eine neue Quantenzahl,

die wir einführen müssen, um die Doppelniveaus unterscheiden zu können. SOMMERFELD hat diese neue *Quantenzahl* j , die er „innere Quantenzahl“ nannte, nach den eben erwähnten rein formalen Gesichtspunkten so normiert, daß zwei Dubletterme verschiedene j -Werte erhalten, und daß nach der zunächst empirisch gefundenen *Auswahlregel* $\Delta j = 0$ oder ± 1 das Auftreten der beobachteten und das Fehlen der möglichen Kombinationen zu erklären ist. Die j -Werte sind dann natürlich nur bis auf eine willkürliche Konstante festgelegt, und SOMMERFELD wählte als das nahe- liegendste zunächst ganze Zahlen. Wir haben aber in Fig. 12, I unter j gleich die halbzahligen Werte der neuen Quantenzahl angegeben, die der Normierung auf Grund der Theorie entsprechen; auf diese werden wir gleich zurückkommen. Zunächst stellen wir nur fest, daß das Aus- fallen der vierten Linie bei der aus Fig. 12, I ersichtlichen Zuordnung der j -Werte von der Auswahlregel ge- fordert wird, da für diese Linie $\Delta j = 2$ sein würde.

Struktur und j -Werte der f -Terme.

Für die Bergmannserie sind Beob- achtung und Deutung auf Grund des Niveauschemas aus Fig. 13, I ersichtlich. Im Falle a sind die Verhältnisse im Prinzip genau so wie bei der I. Nebenserie. Da die Zuordnung der j -Werte $3/2$ und $5/2$ für die d -Terme schon durch die I. Nebenserie festliegt, werden wir zwangsweise dazu geführt, den f -Termen die j -Werte $5/2$ und $7/2$ zuzuordnen.

Regelrechte und verkehrte Terme. Der Teil a der Fig. 13, I stellt den normalen Fall dar, bei dem wie bei den d - und p -Termen der f -Term mit dem kleineren j -Wert tiefer liegt als der f -Term mit dem größeren Wert von j . Wir sprechen dann nach SOMMERFELD von einer „regelrechten“ Lage der Terme oder einfach von „regelrechten Termen“. Teil b der Figur stellt den Fall dar, der auch häufig bei Dublettspektren vorkommt und der ins-

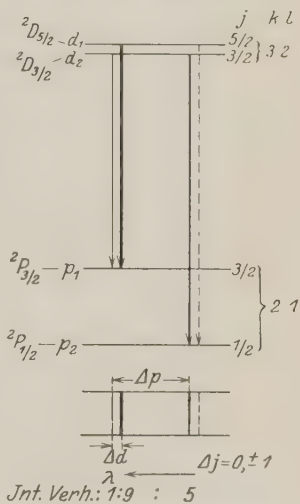


Fig. 12, I. Zusammengesetztes Dublett der I. Nebenserie.

besondere von K. W. MEISSNER¹ bei den Bergmannlinien des Cs-Spektrums festgestellt wurde. Hier liegt im Spektralbilde der Satellit auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinie. Wir können dies Bild verstehen, wenn wir, wie das Niveauschema zeigt, annehmen, daß die relative Lage der Terme f_1 und f_2 gegenüber Fall *a* zu vertauschen ist, so daß nun das f -Niveau mit $j = 7/2$ tiefer liegt als das mit $j = 5/2$. Dann fällt der Satellit, der der Kombination $d_1 - f_2$ entspricht, auf die kurzwellige Seite der Hauptlinie $d_1 - f_1$,

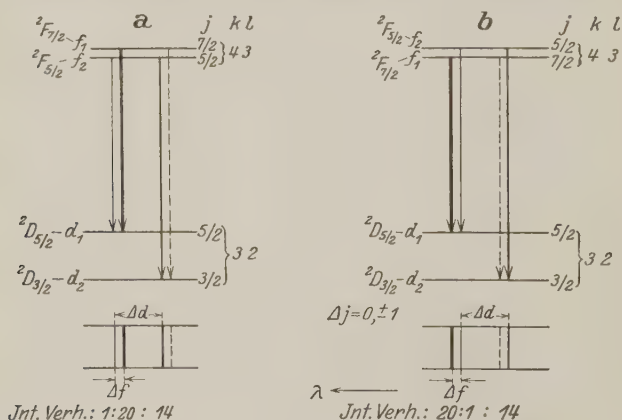


Fig. 13, I. Zusammengesetztes Dublett der Bergmannserie.

a mit regelrechten f -Termen,

b mit verkehrten f -Termen.

und es fällt eine Linie aus, die auf der langwelligen Seite der Linie $d_2 - f_2$ liegen würde. In diesem Falle *b* sprechen wir nach SOMMERFELD von einer „verkehrten“ Lage der f -Terme oder einfach von „verkehrten f -Termen“.

Die j -Werte der s -Terme. Fragen wir schließlich, welche j -Werte den s -Termen zukommen, so erkennen wir am bequemsten aus Fig. 14, I, daß wir das Auftreten der Kombinationen des s -Terms mit beiden p -Termen, so wie wir es sowohl in der Hauptserie wie auch in der II. Nebenserie vorfinden, verstehen können, wenn wir den s -Termen entweder die innere Quantenzahl $j = 1/2$ oder $j = 3/2$ zuordnen. Wenn wir uns für $j = 1/2$ entscheiden, so geschieht das empirisch deshalb, weil auch bei den p -, d - und

¹ K. W. MEISSNER, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 378. 1921.

j -Termen sämtliche j -Werte kleiner als k sind. Daß diese Zuordnung vom Standpunkte der Theorie die einzig mögliche ist, werden wir sogleich sehen.

Die qualitativen Intensitätsregeln. Wie die Fig. 12, I, 13, I und 14, I zeigen, bestehen zwischen den Linien, die zu einem Übergange Δk gehören, ganz bestimmte Intensitätsabstufungen der Einzellinien. Diese lassen sich qualitativ verstehen auf Grund der Intensitätsregeln, die gleich bei Einführung der inneren Quantenzahlen von SOMMERFELD aufgestellt wurden. Diese lauten:

1. Von den Linien, die zu einem bestimmten Übergange Δk gehören (also z. B. zu einem zusammengesetzten Dublett der I. Nebenserie), sind diejenigen die stärksten, bei denen sowohl im Anfangszustand wie im Endzustand die Zahlen $j + \frac{1}{2}$ dieselben Werte haben wie k .

2. Diejenigen Linien sind schwächer, bei denen zwar die Änderung von j beim Übergang vom Anfangszustand zum Endzustand dieselbe ist wie die von k , aber die Zahlenwerte von $j + \frac{1}{2}$ und k nicht mehr übereinstimmen.

3. Am schwächsten sind die Linien, bei denen weder die Zahlenwerte von $j + \frac{1}{2}$ und k für Anfangs- und Endzustand übereinstimmen, noch die Änderung von j dieselbe ist wie die von k , und zwar sind diese Linien um so schwächer, je mehr die Änderung Δj von Δk abweicht.

Wir erkennen leicht, daß sich auf Grund dieser Regeln die Intensitätsabstufung der Linien in den Fig. 12, I und 13, I ohne weiteres ergibt, so daß sich eine Diskussion der Einzelheiten wohl erübrigt. Im Zusammenhange mit Fig. 14, I wollen wir nur noch auf folgendes hinweisen: Die Tatsache, daß in der Hauptserie die kurzwellige, in der II. Nebenserie die langwellige Dublett-komponente die stärkere ist, wird von der Intensitätsregel deshalb verlangt, weil beim Übergang von der Hauptserie $s - p$ zur II. Nebenserie $p - s$ für die Kombination sp_1 sowohl Δk wie Δj

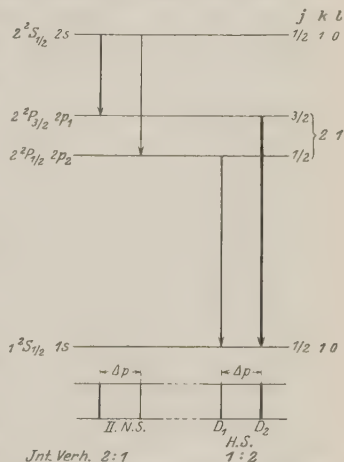


Fig. 14, I. Dubletts in Haupt- und II. Nebenserie.

ihr Vorzeichen ändern und infolgedessen die Gleichheit dieser A -Werte erhalten bleibt.

Die quantitativen Intensitätsgesetze. Wir haben hier diese älteren qualitativen Intensitätsregeln von SOMMERFELD angeführt, weil sie für die praktische Spektroskopie immer noch von Nutzen sind. Denn in den meisten praktisch vorkommenden Fällen lassen sich aus den photographischen Aufnahmen der Spektren nur rohe Intensitätsschätzungen entnehmen, für deren Diskussion die Sommerfeldschen Regeln eine leicht im Kopf zu behaltende Unterlage bilden. Tatsächlich aber müssen diese Regeln zur Zeit als überholt bezeichnet werden, denn es liegen seit einigen Jahren insbesondere durch die Arbeiten von DORGELO, ORNSTEIN, BURGER und anderen Mitarbeitern des Utrechter Instituts nicht nur sorgfältige *quantitative Messungen der Intensitäten* zahlreicher Spektrallinien vor, sondern die Ergebnisse dieser Arbeiten haben auch eine theoretische Behandlung des Intensitätsproblems nach sich gezogen mit dem Resultat, daß die älteren qualitativen Regeln durch genau quantitative ersetzt werden können. Es würde zu weit führen, die experimentellen Ergebnisse und ihre theoretische Deutung hier ausführlich zu behandeln. Wir verweisen deswegen auf schon vorliegende zusammenfassende Darstellungen: bezüglich der experimentellen Methoden und Ergebnisse auf den Bericht von H. B. DORGELO, Phys. ZS. Bd. 26, S. 756. 1925, bezüglich der Theorie auf A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 8. Kap., § 5. Zahlreiche neuere experimentelle Arbeiten aus dem ORNSTEINSchen Institut finden sich in der ZS. f. Phys., von neueren theoretischen Arbeiten sind insbesondere die von SOMMERFELD und HÖNL¹, HÖNL² und KRONIG³ zu erwähnen. Wir wollen hier nur die wichtigsten Ergebnisse der Intensitätsforschung angeben. Das Intensitätsverhältnis zusammengehöriger Linien wie Dubletts, Triplets ist lediglich abhängig von den Quantenzahlen k und j des Anfangs- und Endzustandes und einer Größe, die die Multiplizität des Spektrums bestimmt; es ist dagegen unabhängig von der Hauptquantenzahl und unabhängig von der Richtung, in der der Übergang erfolgt (also z. B.

¹ A. SOMMERFELD u. H. HÖNL, Berl. Ber. Bd. 9, S. 141. 1925.

² H. HÖNL, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 273. 1926.

³ R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 885. 1925; Bd. 33, S. 261. 1925.

dasselbe für einen Übergang von s nach p und von p nach s). Im einfachsten Fall der Haupt- und II. Nebenserien *verhalten sich die Intensitäten wie einfache ganze Zahlen*, und zwar wie die Werte $2j + 1$ der p -Terme, durch deren Kombination mit dem stets einfachen s -Term diese Linien entstehen. Für die komplizierteren Fälle, wie z. B. die zusammengesetzten Dubletts, ergeben sich die Intensitätsverhältnisse aus den sog. *Summenregeln* von ORNSTEIN, BURGER und DORGELÖ; wo auch diese nicht ausreichen, lassen sich die Intensitäten nach den neuerdings von SOMMERFELD, HÖNL und KRONIG angegebenen Formeln berechnen.

Im speziellen ergibt sich also für die von uns bisher behandelten Dubletts, daß das *Intensitätsverhältnis der beiden Dublett-komponenten für alle Glieder der Hauptserie und II. Nebenserie gleich 2 : 1 ist*. In der I. Nebenserie verhalten sich die drei Linien des *zusammengesetzten Dubletts wie 9 : 5 : 1* und in der *Bergmannserie wie 20 : 14 : 1*. Diese Intensitätsverhältnisse haben wir in den Fig. 12, I, 13, I und 14, I unter den Spektren angegeben.

Der Intensitätsabfall innerhalb einer Serie. Während also innerhalb einer Serie diese Intensitätsverhältnisse konstant bleiben, *nehmen natürlich die absoluten Intensitäten der Linien mit wachsender Laufzahl stark ab*. Auch dieser Intensitätsabfall ist experimentell von BLEEKER und BORGERS¹ in Flammen für die Nebenserien von Rb und Cs untersucht worden. DANNMEYER² zeigt, daß man den gefundenen Verlauf darstellen kann durch eine Formel von der Form

$$\frac{J}{\nu} = C \cdot \frac{T(m)}{2^m},$$

wobei J die Intensität, ν die Frequenz der betreffenden Linie, c eine Konstante, m die Laufzahl und $T(m)$ den Wert des Laufterms [also $T(m) = md$ für die I. Nebenserie und $T(m) = ms$ für die II. Nebenserie) bedeutet. Daß diesem Gesetz eine allgemeinere Gültigkeit zukommt, muß vorerst bezweifelt werden, da man weiß, daß der Intensitätsabfall innerhalb einer Serie sehr stark von den Anregungsbedingungen des Spektrums abhängt.

Die modellmäßige Deutung der Alkali-Dublettspektren. Wenn wir das Niveauschema des Caesiums (Fig. 36, II) als Prototyp

¹ C. E. BLEEKER u. J. A. BORGERS, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 195. 1924.

² F. DANNMEYER, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 76. 1925.

eines vollständig ausgebildeten Alkali-Termsystems mit Fig. 4, II vergleichen, in der die Quantenzustände des H-Atoms bei Berücksichtigung der Relativität und der Rotation des Elektrons dargestellt sind, so erkennen wir, daß die *Vielfachheit der Quantenzustände wie auch die Auswahl der Übergänge*, die beobachteten Linien entsprechen, in beiden Fällen dieselben sind, und daß ein Unterschied zwischen beiden Termsystemen nur hinsichtlich der Größe der Terme und der Größe der Term-aufspaltungen besteht. Durch diese Feststellung werden wir von selbst dazu geführt, die Vielfachheit der Terme der Alkali-Bogenspektren auch durch die n, l, j -Klassifikation wiederzugeben, zu der wir ja bei H und He^+ schon gekommen waren. Statt der k -Werte ordnen wir nun also den Termen l -Werte zu, indem wir setzen für

$$s\text{-Terme} \quad l = 0$$

$$p\text{-Terme} \quad l = 1$$

$$d\text{-Terme} \quad l = 2$$

$$f\text{-Terme} \quad l = 3$$

Außerdem werden wir zu der Auffassung geführt, daß die *inneren Quantenzahlen j* , deren Bedeutung bei der empirischen Normierung offen blieb, atomphysikalisch identisch sein müssen mit den j -Werten bei den Spektren H und He^+ und also *dem Gesamtimpulsmoment des Atoms* zuzuordnen sind. Wir konnten zwar auf Grund der durch die Auswahlregeln gegebenen Gesichtspunkte nicht entscheiden, ob die inneren Quantenzahlen halbzahlige oder ganzzahlige sind. Die weitgehende Analogie zwischen den Alkalispektren und den Spektren von H und He^+ legt die Zuordnung halbzahliger Werte aber zum mindesten nahe. Der strenge Beweis für deren Richtigkeit läßt sich indessen nur auf Grund der Theorie des anomalen Zeemaneffektes der Alkalilini- en erbringen. Aus der Identität der j -Werte bei den Alkalien mit denen von H und He^+ folgt nun, daß sich auch bei den Alkalien das Gesamtimpulsmoment zusammensetzen muß aus dem Rotations- und Umlaufimpulsmoment *eines einzigen Elektrons*. Dies Elektron kann nur dasjenige sein, das wir eingangs als das Valenz- und Leuchtelektron des Alkali-Atoms bezeichnet haben. Die übrigen Elektronen der Alkali-Atome dürfen dann also zum Gesamtimpulsmoment keinen Beitrag liefern. Da jedes Elektron zum mindesten einen Rotationsimpuls und häufig auch einen von Null verschie-

denen Umlaufsimpuls besitzt, können wir dies nur verstehen, wenn wir annehmen, daß die sämtlichen Impulsmomente der übrigen Elektronen sich vektoriell so zusammensetzen, daß die Resultante gleich Null ist. Dann haben wir einen impulslosen und damit auch unmagnetischen Atomrumpf, und das ist gerade der Zustand, den wir bei den edelgasähnlichen, positiven Ionen der Alkalien erwarten und dessen Existenz auch durch die Erfahrung bestätigt wird.

Die Russell-Saundersschen Termsymbole. Um die Zuordnung der j -Werte zu den einzelnen Termen auch in der Termsymbolik zum Ausdruck kommen zu lassen, hat sich, wie wir schon früher erwähnten, im Zusammenhange mit der theoretischen Deutung der Spektren eine neue Bezeichnungsweise eingebürgert, die auf einen Vorschlag von RUSSELL und SAUNDERS zurückgeht. In dieser Symbolik wird die Unterscheidung der einzelnen Termfolgen durch Buchstaben beibehalten, es werden jedoch stets *große lateinische Buchstaben* gewählt. Dieser Buchstabe erhält rechts unten den Wert von j als Index. Außerdem wird oben links die Zahl angeschrieben, die der Multiplizität des Spektrums entspricht. Diese wäre also bei Spektren mit einfachen Linien gleich 1, bei Dublettspektren 2, bei Triplettspektren 3 usw. Die Laufzahl oder die Hauptquantenzahl wird, wie bei PASCHEN, vor das Symbol gesetzt, so daß sich nun z. B. die beiden Terme $2p_1$ und $2p_2$ in der neuen Symbolik schreiben:

$$2p_1 = 2 \ ^2P_{\frac{1}{2}},$$

$$2p_2 = 2 \ ^2P_{\frac{3}{2}}.$$

Diese neuen Symbole sind in sämtlichen Niveaufiguren oben über den Paschenschen Bezeichnungen angebracht, so daß auch die den einzelnen Termfolgen zugehörigen j -Werte aus den Figuren ersichtlich sind. Auch in den Figuren 12, I, 13, I und 14, I haben wir die Russell-Saundersschen Symbole links neben den Paschenschen angegeben.

Die Termsymbole bei H und He⁺. Um die Tatsache, daß auch das Wasserstoff- und das He⁺-Spektrum bei Berücksichtigung von Relativität und Rotation des Elektrons Dublettspektren sind von derselben Struktur wie die Alkalispektren, in den Fig. 4, II und 9, II noch klarer zum Ausdruck zu bringen, haben wir auch in diesen Figuren oben sowohl die Paschensche wie auch

die Russell-Saunderssche Bezeichnung der Terme für Dublett-spektren hinzugefügt.

Ein kleiner Unterschied besteht zwischen der Anordnung der Terme in den Fig. 4, II und 9, II einerseits und den Niveaufiguren der Alkalispektren andererseits insofern, als wir durch die Theorie geleitet bei Wasserstoff und He^+ die Reihenfolge der Terme so gewählt haben, daß Termfolgen *mit gleichem j nebeneinander stehen*. Bei den Alkalispektren haben wir dagegen die Reihenfolge so gewählt, wie es der Numerierung *in der Paschenschen Nomenklatur entspricht*¹.

Um den Vergleich noch deutlicher zu machen, haben wir in Fig. 5, II und 10 II, die H- und He^+ -Terme nochmals gezeichnet und die Reihenfolge der Termfolgen genau so gewählt wie bei den Alkalispektren. Auch haben wir die Terme nicht mehr durch das $n_{l,j}$ -Symbol, sondern durch die Paschenschen Symbole bezeichnet, und man erkennt nun aus dem Vergleich dieser Fig. 5, II und 10, II mit der Niveaufigur 36, II des Cs besonders deutlich, daß die Einzelkomponenten des Feinstrukturbildes der H- und He^+ -Linien in derselben Weise als Linien von Haupt-, Neben- und Bergmannserien aufgefaßt werden können wie bei den Alkalispektren, bei denen wir zu dieser Einteilung durch die empirische Entwicklung der Analyse der Spektren geführt wurden. Insbesondere sehen wir z. B., daß bei H_α in Fig. 5, II die *drei Komponenten* am weitesten rechts dasselbe Schema *eines zusammengesetzten Dubletts* zeigen wie das erste Glied *der I. Nebenserie* bei den Alkalien, insbesondere bei Cs. Bei der He^+ -Linie 4686 in Fig. 10, II entsprechen die *drei Komponenten* am weitesten rechts in derselben Weise *dem zusammengesetzten Dublett der Bergmannserie*.

Auch in den Fig. 3, I, 8 I S. 33 und 5, I, 10 I S. 36 haben wir auf der linken Seite die Paschenschen Symbole der Terme hinzugefügt, so daß man auch an diesen Figuren übersehen kann, wie jede Feinstrukturkomponente als Glied einer Haupt-, Neben- oder Bergmannserie aufgefaßt werden kann.

¹ Es wäre wohl besser gewesen, die sämtlichen Niveaufiguren der Dublett- und Triplett-spektren so anzuordnen, daß die Termfolgen mit wachsenden j -Werten von links nach rechts aufeinanderfolgen. Daß dies nicht geschehen ist, hat seine Ursache darin, daß diese Figuren schon zum großen Teil zu einer Zeit entstanden sind, wo die theoretischen Erkenntnisse noch nicht so weit fortgeschritten waren, um dieser Anordnung unbedingt den Vorzug zu geben.

Auch in den Intensitäten der Feinstrukturkomponenten müssen natürlich dieselben Zahlenverhältnisse vorkommen wie in den Alkalispektren. So sehen wir aus Fig. 9, I, S. 34, daß sich die Intensitäten von Ia , Ib und dem stärkeren Teil von $I Ib$ wie 9 : 1 : 5 verhalten, wie es den Komponenten eines zusammengesetzten Dubletts der I. Nebenserie entspricht. Der schwächere (untere) Teil von $I Ib$ verhält sich zu dem stärkeren (unteren) Teil von $I Ic$ bei allen Balmerlinien wie 2 : 1. Diese Teilkomponenten entsprechen einem Dublett der Hauptserie. Ebenso verhält sich die Intensität von Ic zur Intensität des schwächeren (oberen) Teiles von $I Ic$ wie 2 : 1. Dies entspricht dem Intensitätsverhältnis der Dubletts in der II. Nebenserie.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Spektren von H und He^+ einerseits und den Alkalispektren andererseits liegt, wie man ohne weiteres erkennt, in der *Größe der Terme*. Während bei H und He^+ die Terme mit gleicher Hauptquantenzahl und gleichem j -Wert (also z. B. die Terme $2s$ und $2p_2$) genau zusammenfallen (solche Terme sind auch in den Fig. 5, II und 10, II wieder durch Bögen miteinander verbunden), rücken analoge Terme bei den Alkalispektren weit auseinander. Dabei bleibt es allerdings nach dem bisher Gesagten noch fraglich, mit welchem s -Term der Alkalispektren z. B. der $2s$ -Term des H-Niveauschemas der Fig. 5, II in Analogie zu setzen ist, da ja, wie wir schon früher festgestellt haben, die Laufzahlen der Alkaliterme nicht mit den Hauptquantenzahlen identisch zu sein brauchen. Wie wir später zeigen werden, entsprechen sich bei den Alkalien der $1s$ -Term und der $2p_2$ -Term in derselben Weise wie die Terme $2s$ und $2p_2$, die bei H und He^+ streng zusammenfallen. Wie bei den Alkalien diese große Termdifferenz und auch die Aufspaltung zwischen Termen von gleichem l und verschiedenem j (also z. B. $2p_1$ und $2p_2$) theoretisch zu erklären ist, wollen wir erst später auseinandersetzen.

§ 3. Die alkaliähnlichen Funkenspektren.

Die Bezeichnung der Bogen- und Funkenspektren. Wichtiges neues Material über alkaliähnliche Dublettspektren erhalten wir aus der Analyse der Funkenspektren. Unter Funkenspektren verstehen wir die Spektren der einfach oder mehrfach positiv

geladenen Ionen, die in Funkenentladungen auftreten. Je nachdem, ob ein solches Spektrum von einem einfach, zweifach usw. geladenen Ion emittiert wird, sprechen wir vom ersten, zweiten usw. Funkenspektrum des betreffenden Atoms. Noch allgemeiner aber hat sich die Bezeichnungsweise eingebürgert, das *Bogenspektrum* und die *verschiedenen Funkenspektren eines Elementes* durch *römische Buchstaben* zu unterscheiden, die hinter den Namen des Elementes oder seines chemischen Symbols gesetzt werden, so daß also z. B. Si I das Bogenspektrum, Si II das erste, vom einfach positiv geladenen Ion emittierte Funkenspektrum, Si III das zweite, vom doppelt positiv geladenen Ion emittierte Funkenspektrum des Elements Silicium bedeuten würde. Diese Bezeichnungsweise ist auch in unserem Buche durchgehend verwendet worden.

Der spektroskopische Verschiebungssatz. Das Bohrsche Atommodell läßt einen bestimmten Zusammenhang erwarten zwischen den Bogen- und Funkenspektren von Atomen, die im periodischen System aufeinanderfolgen. Wenn wir uns nämlich gemäß dem Bohrschen Aufbauprinzip die Elektronenhülle eines Atoms entstanden denken durch *sukzessive Anlagerung von Elektronen an den Kern*, so folgt aus theoretischen Überlegungen, daß die Elektronen sich *in bestimmter Reihenfolge* anlagern in der Weise, daß zuerst einquantige, dann zweiquantige, dann dreiquantige Elektronen gebunden werden. Diese Reihenfolge ist, von gewissen Ausnahmen abgesehen, von der Kernladungszahl unabhängig. Wenn diese Voraussetzung zutrifft, so haben also *Atome und Ionen mit verschiedener Kernladungszahl, aber gleicher Zahl der gebundenen Elektronen, analoge Konfigurationen dieser Elektronen*. Daraus folgt, daß auch die stationären Zustände des zuletzt gebundenen Elektrons zueinander analog sein und die durch Übergänge zwischen diesen Zuständen entstehenden Spektren dieselbe Struktur haben müssen. Der zu erwartende Zusammenhang zwischen solchen Spektren, der nach SOMMERFELD und KOSSEL *spektroskopischer Verschiebungssatz* genannt wird, läßt sich also folgendermaßen formulieren:

Trennen wir von einem Atom mit der Kernladungszahl Z die p -Elektronen ab, die sich gemäß dem Aufbauprinzip zuletzt angelagert haben, so hat das Spektrum dieses p -fach positiv geladenen Ions dieselbe Struktur wie das Bogenspektrum des Elements

mit der Kernladungszahl $Z - p$, wie das erste Funkenspektrum des Elements mit der Kernladungszahl $Z - p + 1$ usw.

Wir möchten nochmals betonen, daß die Gültigkeit des spektroskopischen Verschiebungssatzes beschränkt ist auf den Fall, daß die Reihenfolge, in der sich die Elektronen gemäß dem Aufbauprinzip anlagern, von der Kernladungszahl unabhängig ist. Für die allermeisten der in diesem Buche behandelten Spektren trifft dieser Fall zu. Wir werden aber auch auf die wichtigen Ausnahmen von dieser Regel und ihren Zusammenhang mit den Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems einzugehen haben.

Wenn wir die Gültigkeit des spektroskopischen Verschiebungssatzes voraussetzen, so haben wir *Dublettspektren vom Typus der Alkalibogenspektren bei den Ionen der Elemente zu erwarten, die im periodischen System auf die Alkalien folgen*. Im speziellen sollten die alkaliähnlichen, einfach positiv geladenen Erdalkalitionen, die zweifach positiv geladenen Ionen der Erden, die dreifach positiv geladenen Ionen der Elemente der IV. Vertikalreihe des periodischen Systems alkaliähnliche Dublettspektren zeigen. Diese Voraussage wird durch die Analyse dieser Spektren in vollem Umfange bestätigt. Für die ersten Funkenspektren der Erdalkalien ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß sie Dublettspektren derselben Struktur sind wie die Bogenspektren der Alkalien. In neuester Zeit ist es PASCHEN und FOWLER bei Al und Si, insbesondere aber MILLIKAN und BOWEN bei Verwendung eines Vakuumfunkens als Lichtquelle und des Vakuumgitterspektrographen zur Aufnahme der Spektren für viele Elemente gelungen, auch die höheren Funkenspektren zu beobachten und zu analysieren. Auf Grund dieser und der älteren Untersuchungen sind nunmehr die in Tabelle 4 enthaltenen Reihen von alkaliähnlichen Spektren bekannt. Bei den in Klammern gesetzten Spektren beschränkt sich die Analyse bisher auf das erste Glied der Hauptserie.

Tabelle 4.

Li I	Be II	B III	C IV			
Na I	Mg II	Al III	Si IV	P V	S VI	(Cl VII)
K I	Ca II	Sc III	Ti IV	V V		
Rb I	Sr II	Y III	Zr IV			
Cs I	Ba II	(La III)	(Ce IV)	(Pr V)		

In der Tat zeigen die sämtlichen in dieser Tabelle aufgeführten Spektren dieselbe Dublettstruktur wie die Alkali-Bogenspektren, d. h. wir können die beobachteten Linien deuten als Kombinationen zwischen s -, p -, d - usw. Termen, wobei wieder die s -Terme einfach und sämtliche übrigen Terme doppelt sind.

Die äußere Kernladungszahl. Fragen wir nach den Unterschieden zwischen den Spektren, die in Tabelle 4 in einer horizontalen Reihe stehen, so ist der wesentlichste auf Grund der Theorie sofort vorauszusagen. Während sich für ein Spektrum I das „Leuchtelektron“ bei Bahnen, die hohen Quantenzahlen entsprechen und infolgedessen weit außerhalb der übrigen Elektronenbahnen oder des Atomrumpfes verlaufen, im Coulombschen Felde eines einfach geladenen Atomrumpfes bewegt, findet diese Bewegung für die Funkenspektren im Felde höherer Ladungen statt. Bezeichnen wir diese Zahl der Elementarladungen mit Z_a , so ist für ein Spektrum I: $Z_a = 1$, für II: $Z_a = 2$ usw. Wir können Z_a als die *äußere*, d. h. die außerhalb des Atomrumpfes wirksame *Kernladungszahl* nennen.

Die Größe der Terme. Da die Elektronenbahnen, wenn sie nur weit genug vom Atomrumpf verlaufen, völlig analog sind den Bahnen eines wasserstoffähnlichen Atoms mit einem Elektron und der Kernladungszahl Z_a , so ist die Energie in erster Näherung wieder einfach

$$-E_n = W_n = \frac{R \cdot c \cdot h \cdot Z_a^2}{n^2}.$$

Wenn auch die Energien von Bahnen kleiner Quantenzahlen von diesem Wert um so mehr abweichen werden, je stärker sich der Einfluß der übrigen Elektronen des Atoms bemerkbar macht, so werden wir doch erwarten, daß die Termfolgen solcher Spektren und damit auch die Serien, in die sich die Linien eines solchen Spektrums einordnen lassen, zweckmäßig zu berechnen sind nach Formeln, in die *statt der einfachen Rydbergkonstante* der Wert RZ_a^2 eingeht. Wir haben also statt R zu erwarten bei Spektren II den Wert $4R$, bei Spektren III den Wert $9R$ usw. Diese Erwartung findet ihre weitgehende Bestätigung bei der Analyse der Funkenspektren.

Die spektrale Lage der Linien. Die Vergrößerung der Termwerte um das 4-, 9-, 16- usw. fache hat zur Folge, daß natürlich

auch die Frequenzen der Linien, die analogen Übergängen entsprechen, um dieselben Vielfachen vergrößert werden. Infolgedessen rücken die Linien, die bei den Bogenspektren ins sichtbare Spektralgebiet fallen, mit wachsendem Z_a immer weiter ins Ultraviolette und extrem Ultraviolette. Die Auffindung wesentlicher Teile dieser Spektren gelingt daher nur mit den Hilfsmitteln der modernen *Vakuumspektroskopie*. Andererseits aber rücken die Spektrallinien, die bei den Bogenspektren im Ultraroten nur schwer zugänglich sind, wenigstens teilweise ins sichtbare oder bequem spektroskopisch erreichbare Spektralgebiet. Bei der Besprechung des He^+ -Spektrums hatten wir schon gesehen, daß die der ultraroten Ritz-Paschenserie des H entsprechende Serie $\nu = 4R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ mit einem ersten Gliede bei $\lambda = 4686$ beginnt und damit in einen sehr günstigen Spektralbereich fällt. Analoges gilt nun auch von den Bergmannserien der Spektren II. Diese sind daher bei den Spektren II einer viel genaueren und zu höheren Seriengliedern reichenden Analyse zugänglich als bei den Bogenspektren. Bei den höheren Funkenspektren rücken allmählich natürlich auch die Bergmannlinien ins Ultraviolette ab.

Terme und Serien mit großen Werten von k bzw. l . Dafür fallen dann aber in bequem beobachtbare Spektralgebiete Linien von Serien, die bei den Bogenspektren überhaupt nicht erreichbar sind. Bei den Bogenspektren haben wir im allgemeinen nur vier Termfolgen ms , mp , md und mf kennengelernt, die den azimuthalen Quantenzahlen $k = 1, 2, 3, 4$ oder den Werten $l = 0, 1, 2, 3$ entsprechen. Es ist aber selbstverständlich, daß auch Termfolgen vorkommen müssen, die höheren Werten von k bzw. l entsprechen. Man hat auch zur Bezeichnung dieser Terme Buchstaben eingeführt. PASCHEN hatte zunächst für diese Terme die Bezeichnung f' , f'' usw. verwendet und die entsprechenden Serien Über-Bergmannserien und Über-Über-Bergmannserien genannt. Neuerdings ist es aber üblich geworden, die nach den f -Termen folgenden Terme mit den auf f folgenden Buchstaben des Alphabets zu bezeichnen, und zwar in der Paschenschen Symbolik für Dubletts mit kleinen Buchstaben, in der allgemeinen Russell-Saundersschen Bezeichnung mit großen Buchstaben, so daß wir

also folgende Termfolgen mit zugehörigen Werten von k bzw. l haben:

PASCHEN	s	p	d	f	g	h	i
RUSSELL u. SAUNDERS	S	P	D	F	G	H	I
k	1	2	3	4	5	6	7
l	0	1	2	3	4	5	6

Da die Terme um so wasserstoffähnlicher sind, je höher k bzw. l ist, kann man für die Kombinationen zwischen Termen mit hohen Werten von k bzw. l allgemeingültig den Spektralbereich, in dem die betreffenden Linien ungefähr liegen müssen, angeben. Insbesondere berechnet man leicht, daß die ersten Glieder der Serien $f - g$ für die Spektren II bei $\lambda = 10000$, für die Spektren III bei $\lambda = 4500$, für die Spektren IV bei 2500, für die Spektren V bei 1600 ÅE, die ersten Glieder der Serien $g - h$ für die Spektren III bei 8300, die Spektren IV bei 4600, die Spektren V bei 3000 ÅE liegen.

Es ist klar, daß diese allgemeine Vorhersage über die Lage der Linien die Auffindung der Serien wesentlich erleichtern muß. Wir werden sehen, daß sich auch für die Lage der Linien der gewöhnlichen Serien ähnliche Voraussagen auf Grund allgemeiner Gesetze machen lassen, deren Kenntnis für die Analyse dieser Spektren womöglich noch wichtiger ist als die der eben genannten.

Die Niveaufiguren der alkaliähnlichen Funkenspektren. Wir gehen nun zur Besprechung der Figuren über, durch die die bisher bekannten alkaliähnlichen Funkenspektren veranschaulicht werden. Bei diesen Figuren haben wir darauf verzichtet, die Spektren selbst zu zeichnen, sondern haben nur Niveauschemata konstruiert. Der Frequenzmaßstab ist so gewählt, daß er für die Spektren II $\frac{1}{4}$, die Spektren III $\frac{1}{9}$, die Spektren IV $\frac{1}{16}$ usw. des Maßstabes ist, in dem das zugehörige Spektrum I gezeichnet wurde. Das hat zur Folge, daß die *Skala der effektiven Quantenzahlen*, die nun bei den Funkenspektren allgemein durch

$$n^* = \sqrt{\frac{Z_a^2 R}{\nu}}$$

definiert sind, in allen Figuren der Alkalien und alkaliähnlichen Funkenspektren dieselbe ist. Man kann infolgedessen aus den Figuren leicht ersehen, wie sich die relative Lage der Terme,

ausgedrückt durch die Werte der effektiven Quantenzahlen, beim Übergang vom Bogenspektrum zu den analogen Funkenspektren ändert.

Die übrigen Bezeichnungen sind in den Figuren genau dieselben wie bei den früheren. Wir haben oben die Symbole der Termfolgen nach PASCHEN und nach RUSSELL-SAUNDERS. Für die Spektren, die noch nicht in den Büchern von FOWLER und PASCHEN-GÖTZE enthalten sind, ist unten die betr. Originalarbeit zitiert, und die kleinen Tabellen unter der Figur geben, wie schon früher erwähnt, den Zusammenhang zwischen den Bezeichnungen der Originalarbeit und der Figur.

Die Wellenlängen der Spektrallinien sind wieder in derselben Weise angegeben wie bisher. Eingezeichnet als Übergänge zwischen den Termen sind natürlich nur die ersten zwei bis drei Glieder der Serien, die Terme selbst dagegen in der Vollständigkeit, mit der sie bisher bekannt sind. Auf der linken Seite der Figuren befindet sich wieder die Voltskala, die nun natürlich zu um so höheren Werten aufsteigt, je höher die Ordnung des betr. Funkenspektrums ist.

In den Fig. 14, II bis 16, II sind die Li-ähnlichen Funkenspektren, in Fig. 19, II bis 23, II die Na-ähnlichen, in Fig. 26, II bis 29, II die K-ähnlichen, in Fig. 32, II bis 34, II die Rb-ähnlichen Spektren dargestellt, in Fig. 38, II das Cs-ähnliche Ba II-Spektrum und das Ra II-Spektrum, zu dem es kein analoges Bogenspektrum gibt, weil das Element Ekacaesium ($Z = 87$) nicht bekannt ist.

Wie wir sehen, ist der Umfang, in dem die Spektren analysiert sind, sehr verschieden. Am besten bekannt sind immer noch die Funkenspektren II der Erdalkalien, denen sich aber die von PASCHEN und FOWLER entwirrten Spektren Al III und Si IV gleichwertig an die Seite stellen. Bei anderen, insbesondere bei höheren Funkenspektren, ist dagegen häufig nur das primitivste Termgerüst bisher sichergestellt. Vielgliedrige Serien sind bei diesen Spektren meist überhaupt nicht gefunden. Wie es trotzdem z. B. bei Vanadium V (Fig. 29, II) möglich ist, die Lage der wenigen bekannten Terme festzulegen, werden wir später auseinandersetzen. Wir weisen schon bei dieser Gelegenheit auf die anomal tiefe Lage der d -Terme bei den Spektren Ca II, Sc III, Ti IV, V V und Sr II, Y III, Zr IV hin. Auf die prinzipiell

wichtige Erklärung dieser Erscheinung werden wir später zurückkommen.

Wir besprechen schließlich noch einige Eigentümlichkeiten der spektroskopischen Analyse, die bei den Funkenspektren besonders deutlich in die Erscheinung treten.

Kombinationslinien und Kombinationsserien. Bei den Bogenspektren haben wir im allgemeinen nur die Serien kennengelernt, für die der konstante Term der tiefste Term einer Folge ist, also $1s, 2p, 3d$. Nach dem Auswahlprinzip $\Delta k = \Delta l = \pm 1$ sind aber natürlich beliebige Kombinationen zwischen Termen gestattet, die zu benachbarten Termfolgen gehören. Wir hätten also allgemein folgende Kombinationen zu erwarten:

$$\begin{aligned} ns - mp, \quad np - ms, \quad np - md, \quad nd - mp, \\ nd - mf, \quad nf - md \quad \text{usw.}, \end{aligned}$$

wobei n und m zwei beliebige Laufzahlen sind und nur vorauszusetzen ist, daß für jeden Einzelfall der Term nx größer ist als der Term my . Wir können auch diese Fülle von Kombinationslinien wieder in Serien zusammenfassen, indem wir irgendeinen Term nx festhalten und das m des kombinierenden Termes my alle Werte durchlaufen lassen, die der obigen Bedingung genügen. Linien bzw. Serien, die solchen Kombinationen entsprechen, sind schon bei den Bogenspektren bekannt. Im allgemeinen fallen aber die stärksten, hier zu erwartenden Linien ins Ultrarote. Wir verweisen z. B. auf die Linien $2s - 3p_1$ und $2s - 3p_2$, $\lambda = 22057$ und 22084 des Na, die wir in Fig. 18, II eingetragen haben. Bei den Funkenspektren dagegen rücken gerade diese Linien häufig in bequem erreichbare Spektralgebiete. Bei Be II Fig. 14, II sehen wir schon, daß je zwei Glieder der Serien

$$2s - mp, \quad 3p - ms, \quad 3p - md \quad \text{und} \quad 3d - mp$$

bekannt sind. Noch viel zahlreicher sind diese höheren Serien in der Reihe der Na-ähnlichen Funkenspektren vertreten, wir verweisen insbesondere auf das von PASCHEN mit großer Vollständigkeit gerade hinsichtlich dieser höheren Serien analysierte Al III. Diese Serien sind deshalb bei den Funkenspektren für die Ermittlung der höheren Termwerte und die Berechnung der Termfolgen von so großer Wichtigkeit, weil die höheren Glieder der normalen Serien im allgemeinen so kurzweilig sind, daß ihre

Beobachtung, zumal diese Linien stets schwach sind, auf große Schwierigkeiten stößt.

Die Aufspaltung der Terme. Weiterhin sehen wir, daß die vollständige Dublettstruktur dieser Spektren, d. h. die Duplizität sämtlicher Terme mit Ausnahme der *s*-Terme, hier schon bei Atomen mit viel geringerer Atomnummer beobachtbar wird als bei den Bogenspektren. Während sich bei Li die Aufspaltung der *2p*-Terme nur mit den feinsten Hilfsmitteln nachweisen läßt, gelingt dies bei den Li-ähnlichen Funkenspektren schon wesentlich leichter. Bei den Na-ähnlichen Funkenspektren sind die Aufspaltungen der meisten *d*-Terme und für Mg II und Al III auch die der *f*-Terme einwandfrei festgestellt. Daß dies gelingt, liegt einerseits darin, daß die entsprechenden Linien in bequemer erreichbare Spektralgebiete rücken, anderseits darin, daß die Größe der Aufspaltung ähnlich wie in der Reihe der Bogenspektren, so auch in einer Reihe alkaliähnlicher Funkenspektren zunimmt. Das Aufspaltungsgesetz werden wir später ausführlich besprechen.

§ 4. Die Bogenspektren von Cu, Ag und Au und die ihnen ähnlichen Funkenspektren.

Entsprechend ihrer Stellung im periodischen System haben wir zu erwarten, daß auch die Elemente Cu, Ag und Au alkali-ähnliche Bogenspektren besitzen. Tatsächlich hat die Analyse dieser Spektren diese Erwartung vollständig bestätigt. Es ergeben sich Dublettspektren, die, wie die Fig. 39, II, 42, II und 46, II zeigen, den Alkalispektren völlig analog sind. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß insbesondere bei Cu und Au nach Einordnung der zu diesen Dublettsystemen gehörigen Bogenlinien noch sehr starke und charakteristische Bogenlinien übrigbleiben. Die Einordnung dieser Linien ergibt ein neben dem einfachen Dublettsystem bestehendes *völlig neues System von Dublett- und Quartettermen*. Die Deutung dieser Spektren ist auf theoretische Überlegungen zurückzuführen, die zum größten Teil über den Rahmen dieses Buches hinausgehen, aber in dem Buche von F. HUND (Bd. IV dieser Sammlung) ausführlich erörtert sind. Wir haben deshalb darauf verzichtet, die neuen Termsysteme in unseren Figuren vollständig aufzunehmen, und haben in den Fig. 39, II und 46, II nur die tiefsten Terme d_1' und d_2' des zweiten Dublett-

systems miteingezeichnet, die in ihrer Kombination mit den $2p$ -Termen des normalen Dublettsystems zur Entstehung starker und charakteristischer Linien des Bogenspektrums Veranlassung geben.

Auch über die den Bogenspektren von Cu, Ag und Au ähnlichen Funkenspektren liegt bereits ein ziemlich umfangreiches Material vor, das wir in den Fig. 40, 41, 43, 44, 45, 47, 48, II graphisch darstellen. Analysiert sind bisher die Spektren

Zn II, Ga III, Ge IV
Cd II, In II, Sn IV, Sb V, (Te VI)
Hg II, Tl III, Pb IV.

Als sehr gut bekannt dürfen die von G. v. SALIS analysierten Spektren Zn II und Cd II gelten. Nicht dieselbe Sicherheit hinsichtlich der richtigen Zuordnung der Linien ist den von J. A. CARROLL untersuchten Spektren beizumessen. Insbesondere scheint es noch *zweifelhaft, ob die in Fig. 47, II gegebene Einordnung der Linien des Hg II-Spektrums als richtig angesehen werden kann*. R. A. SAWYER¹ gibt im Gegensatz zu CARROLL für das erste Glied der Hauptserie die beiden Linien $\lambda = 1662,6$ und $\lambda = 1987,2$ an mit einer Aufspaltung $\Delta\nu = 9834$. Hierzu gehört dann als erstes Glied der scharfen Nebenserie das von RYDBERG angegebene Dublett $\lambda = 2847,83$ und $\lambda = 2226,82$ mit der Aufspaltung $\Delta\nu = 9829$. Eine Entscheidung, welche Zuordnung die richtige ist, steht vorläufig noch aus. Die Schwierigkeit, die richtigen zu einem Dublett zusammengehörigen Linien zu finden, liegt bei diesen Elementen hoher Atomnummer darin, daß die Dublettaufspaltungen so groß werden, daß die Einzellinien eines Dubletts im Spektrogramm außerordentlich weit auseinander liegen.

Für die höheren, dem Ag-Bogenspektrum ähnlichen Funkenspektren sind die Angaben von CARROLL neuerdings von R. J. LANG ergänzt und auf Sb V und Te VI erweitert worden (s. Fig. 45, II). Von letzterem Spektrum ist allerdings nur das erste Glied der Hauptserie bekannt. Die in Fig. 45, II angegebenen Werte der Terme $1s$ und $2p_i$ für Te VI beruhen auf einer Schätzung, deren Prinzip wir später erörtern werden.

Für Zn II, Fig. 40, II, möchten wir noch darauf hinweisen, daß auch hier genau wie beim Cu I die Terme d'_1 und d'_2 gefunden sind, die aber höher liegen als die tiefsten p -Terme. Außerdem

¹ R. A. SAWYER, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 13, S. 441. 1926.

bemerken wir, was allerdings in der Figur nicht zum Ausdruck gebracht werden kann, daß in den f -Termen Anomalien insofern vorkommen, als für $m = 5$ und $m = 7$ die Terme verkehrt, dagegen für $m = 6$ regelrecht sind. Auch die Aufspaltung des Termes $m = 6$ ist anomal groß.

§

Viertes Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen.

§ 1. Die Bogenspektren der Erdalkalien.

Wir gehen nun dazu über, die spektralen Gesetzmäßigkeiten kennenzulernen, die sich bei der Analyse der Bogenspektren der Elemente der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems ergeben haben. Es sind dies also die Erdalkalien und Zn, Cd und Hg.

Es ist gelungen, auch die Linien dieser Spektren in Serien zu zerlegen, ganz ähnlich, wie wir das bei den Alkalispektren schon kennengelernt haben; dabei ergibt sich aber gegenüber diesen folgender markante Unterschied: Die Analyse ergibt nicht nur ein System von Haupt-, Neben- und Bergmannserien, sondern deren *zwei*, und zwar sind die Linien des einen Systems *einfach*, während die des anderen *dreifach* sind. Wir sprechen also bei den Erdalkalien von einem *Singulett*- und einem *Triplettsystem*.

Das Singulett-System bei Mg I. Betrachten wir zunächst das Singulettssystem und wählen als Beispiel Fig. 52, II, in der das Spektrum des Mg in derselben Weise dargestellt ist, die wir früher schon bei den Alkalien kennengelernt haben, so sehen wir in der 2., 3. und 4. Zeile von links (oder von oben, je nach Haltung des Bandes II), daß ganz analog zu den Serien, in die wir das Spektrum des Li früher ohne Berücksichtigung der Duplizität der Linien eingeteilt hatten, auch hier eine Hauptserie und zwei Nebenserien auftreten, welche letztere zu derselben Grenze laufen. Eine Bergmannserie von einfachen Linien ist zwar bisher bei Mg nicht gefunden worden, aber da an ihrer Existenz nicht zu zweifeln ist (sie ist bekannt bei den anderen Erdalkalien und den Mg-ähnlichen Funkenspektren), können wir sagen: wir haben wieder das *normale*

System von vier Serien. In der Paschenschen Symbolik werden die Terme einfacher Linien mit großen lateinischen Buchstaben bezeichnet, und da auch die Rydberg-Schustersche sowie die Rungesche Regel erfüllt sind, können wir die vier Serien des Einfachliniensystems wieder durch folgende Formeln darstellen:

$$\begin{aligned} \nu &= 1 S - m P & m &= 2, 3, 4 \dots \text{Hauptserie} \\ \nu &= 2 P - m S & m &= 2, 3, 4 \dots \text{II. Nebenserie} \\ \nu &= 2 P - m D & m &= 3, 4, 5 \dots \text{I. Nebenserie} \\ \nu &= 3 D - m F & m &= 4, 5, 6 \dots \text{Bergmannserie} \end{aligned}$$

Wenn wir dieses Seriensystem in ein Niveauschema übertragen, so entsteht der linke Teil der Fig. 53, II aus dem wir wieder deutlich erkennen, wie die einzelnen Serien durch Übergänge zwischen den Energieniveaus entstehen.

Das Triplettssystem bei Mg I. Auch die Triplettlinien lassen sich in Haupt-, Neben- und Bergmannserien zusammenfassen, und wir begegnen dabei, wie die weiteren Spektralstreifen der Fig. 52, II zeigen, folgenden Gesetzmäßigkeiten. *Sämtliche Linien der Haupt- und Nebenserien sind dreifach* und zeigen hinsichtlich der Intensität und der Abhängigkeit der Aufspaltung von der Laufzahl ganz analoge Gesetzmäßigkeiten wie bei den Dublettspektren. In der Hauptserie, in Fig. 52, II wieder mit H.S. bezeichnet, haben wir je drei Linien, wobei die kurzwelligste (für das erste Glied $\lambda = 15\,023,3$) die stärkste, und die langwelligste ($\lambda = 15\,032,7$) die schwächste ist. Der Frequenzabstand zwischen der stärksten und der mittleren ist größer als der Frequenzabstand zwischen der mittleren und der schwächsten. Mit wachsender Laufzahl rücken die Einzellinien immer näher aneinander und konvergieren gegen dieselbe Grenze. Im Gegensatz zum Singulettssystem bemerken wir, daß die *Linien der Hauptserie im ultraroten Spektralgebiet beginnen* und gegen eine Grenze konvergieren, die bei etwa 5000 ÅE liegt. Der Grenzterm dieser Serie ist also wesentlich kleiner, als wir es bisher bei Hauptserien gewohnt sind.

Auch bei den Nebenserien (II. N.S. und I. N.S. in Fig. 52, II) haben wir dreifache Linien, aber die Reihenfolge der Intensitäten ist umgekehrt wie bei der Hauptserie, es ist die langwelligste Linie (z. B. $\lambda = 5183,7$ für das erste Glied der II. N. S.) die stärkste und die kurzwelligste Linie ($\lambda = 5167,4$) die schwächste. Es gilt aber wie bei der Hauptserie die Regel, daß der Frequenzabstand

zwischen der stärksten und der mittleren größer ist als der Frequenzabstand zwischen der mittleren und der schwächsten. Es bleibt, ganz analog wie bei den Dublettspektren, mit wachsender Laufzahl *der Frequenzabstand der Einzellinien konstant*, so daß diese Serien *in drei Einzelserien zerfallen, die gegen drei verschiedene Seriengrenzen konvergieren*. Wir bemerken auch, daß die Grenze dieser Serien bei etwa 2500 AE ganz wesentlich kurzwelliger ist als die Grenze der Hauptserie im Gegensatz zu dem, was wir bei den Einfachlinien sahen und bei den Dublettspektren früher kennengelernt haben.

Die Linien der Bergmannserie liegen normalerweise im Ultraroten und erscheinen bei Mg zunächst als Einfachlinien.

Diese empirischen Tatsachen können wir in Analogie zu den Dublettspektren durch die Annahme erklären, daß zwar die *s*-Terme der Triplettpektren und zunächst auch die *d*-Terme einfach, dagegen *die p*-Terme *dreifach* sind. Wir wollen diese drei *p*-Terme wieder, entsprechend der Paschenschen Symbolik, durch Indices 1, 2, 3 in der Reihenfolge der Größe der Terme unterscheiden, so daß also $mp_1 < mp_2 < mp_3$ ist. Wenn wir nun die Serienformeln hinschreiben, müssen wir noch bedenken, daß die anomale Größe des Grenztermes der Hauptserie die Vermutung nahelegt, daß dieser Term nicht wie in einem üblichen Serienschema $1s$ ist, sondern irgendeinen anderen Wert hat. Wir wollen ihn zunächst mit x bezeichnen. Auch stellen wir fest, daß wir bei den Laufzahlen m der Termfolgen mp , die wir aus den Hauptserien berechnen, nicht mit $m = 2$, sondern mit $m = 3$ anfangen müssen, damit die Rydbergkorrekturen kleiner als 1 werden. Die Serienformeln lauten dann:

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} \nu &= x - mp_1 \\ \nu &= x - mp_2 \\ \nu &= x - mp_3 \end{aligned} \right\} m = 3, 4, 5 \dots \text{Hauptserie} \\
 & \left. \begin{aligned} \nu &= 2p_1 - ms \\ \nu &= 2p_2 - ms \\ \nu &= 2p_3 - ms \end{aligned} \right\} m = 2, 3, 4 \dots \text{II. Nebenserie} \\
 & \left. \begin{aligned} \nu &= 2p_1 - md \\ \nu &= 2p_2 - md \\ \nu &= 2p_3 - md \end{aligned} \right\} m = 3, 4, 5 \dots \text{I. Nebenserie} \\
 & \nu = 3d - mf \quad m = 4, 5, 6 \dots \text{Bergmannserie.}
 \end{aligned}$$

Wenn wir nun den Term x bestimmen wollen, so bemerken wir, daß die Regel von RYDBERG-SCHUSTER *nicht mehr gilt*. Die Differenz der Grenzen zwischen Hauptserie und Nebenserien wird negativ und ist ihrem Betrage nach auch keineswegs gleich der Frequenz des ersten Gliedes der Hauptserie. Sie ist vielmehr, wie man durch Abmessen oder durch Abgreifen mit dem Zirkel in Fig. 52, II leicht verifiziert, gleich der Frequenz des ersten Gliedes der II. Nebenserie. (Genauer gesagt gibt die Differenz zwischen je einer der drei Grenzen der Nebenserien und der gemeinsamen Grenze der drei Hauptserien die Frequenz einer der Einzellinien $\lambda = 5167,4$, $5172,7$ und $5183,7$ des ersten Gliedes der II. Nebenserie.) Wir haben also für den unbekannten Term x die Beziehung

$$2p_i - x = 2p_i - 2s \quad i = 1, 2, 3.$$

Daraus folgt $x = 2s$. Die Grenze der Hauptserie ist also nicht wie üblich $1s$, sondern $2s$.

Wir können nun auch das Niveauschema des Triplettsystems zeichnen, und dabei entsteht der rechte Teil der Fig. 53, II. Wir erkennen deutlich, wie die Dreifachheit der Linien in den Haupt- und Nebenserien durch die Dreifachheit der p -Terme ihre einfache Erklärung findet. Die Anomalität der Hauptserie äußert sich in dieser Figur in der relativ hohen Lage des tiefsten s -Termes. Eine Bestätigung dafür, daß wir ihn als $2s$ -Term auffassen, sehen wir darin, daß er in seiner Lage dem $2S$ -Term des Singulettsystems völlig analog ist. Die Figur zeigt auch deutlich, daß ein $1s$ -Term des Triplettsystems, falls er überhaupt existierte, womöglich noch tiefer liegen sollte als der $1S$ -Term des Singulettsystems. Da aber in den Spektren der Erdalkalien niemals eine Andeutung dafür gefunden worden ist, daß ein solcher Term existiert, müssen wir annehmen, daß dieser Term ausfällt aus Ursachen, die sich atomtheoretisch begründen lassen sollten. Tatsächlich findet das Ausfallen dieses Terms seine Erklärung auf Grund eines sehr tiefgehenden, von PAULI aufgestellten Prinzips. Hierauf werden wir später zurückkommen.

Das Bogenspektrum des Ca. Es liegt natürlich die Vermutung nahe, daß die Einfachheit der d - und f -Terme bei Mg nur eine scheinbare ist, ähnlich wie wir es bei Li und Na kennengelernt haben, dadurch bewirkt, daß die spektroskopischen Hilfs-

mittel bisher nicht ausreichen, um eventuell vorhandene sehr feine Aufspaltungen in den Linien der I. Nebenserie und der Bergmannserie festzustellen. Beobachtbare Aufspaltungen werden wir wieder bei Elementen höherer Atomnummer erwarten, und wir betrachten dazu zunächst das Spektrum des Ca. Auch dieses Spektrum (Fig. 58, II) läßt sich in zwei Seriensysteme von Einfachlinien und Triplets auflösen. Beim Einfachliniensystem haben wir wieder eine Hauptserie und zwei Nebenserien mit ganz normaler Lage der Linien und normalen Werten für die Seriengrenzen. Wenn wir aber nach der *Bergmannserie* suchen, die normalerweise im Ultraroten liegen sollte, so finden wir statt dessen *zwei Serien*, eine stärkere und eine schwächere, *die gegen dieselbe Grenze*, bei etwa $\lambda = 3650 \text{ \AA E}$, *auslaufen*. Berechnen wir für die erstere Serie die Laufterme, so finden wir Werte, die einer normalen Bergmanntermfolge, mit $m = 4$ beginnend, entsprechen. Wir vermuten also, daß diese Serie die *eigentliche Bergmannserie* $\nu = 3D - mF$ ist, die nur dadurch zu so kurzen Wellenlängen verschoben ist, daß *der Term 3D einen anomal großen Wert hat*. Bei der zweiten Serie, die also denselben Grenzterm $3D$ hat, ergibt die Berechnung der Laufterme, daß diese mit den Lauftermen der Hauptserie von $m = 3$ an übereinstimmen. Diese Serie ist also als eine *Kombinationsserie* $\nu = 3D - mP$ zu deuten, die nach dem Auswahlprinzip erlaubt ist. Bei normaler Lage des $3D$ -Terms würden auch die Linien dieser Serie ins Ultrarote fallen und sich dadurch der bequemen Beobachtung entziehen.

Wenn wir dies Ergebnis der Serienanalyse in das Bild des Niveauschemas übersetzen, so entsteht der linke Teil der Fig. 59, II. Wir erkennen hier deutlich die anomal tiefe Lage des $3D$ -Terms, der sogar tiefer liegt als der Term $2P$, was auch schon in Fig. 58, II aus der Differenz der Grenzen der I. N.S. und der B.S. hervorgeht. Als erstes Glied der Serie $\nu = 3D - mP$ wäre eine extrem ultrarote Linie $\nu = 3D - 2P$ zu erwarten, die aber bisher nicht gefunden ist.

Betrachten wir nun das Triplettssystem, so haben wir wieder, wie bei Mg, eine Hauptserie mit dreifachen Linien (es ist allerdings nur ein sehr ultrarotes Glied dieser Serie, und das nicht einmal vollständig, beobachtet), die gegen eine relativ langwellige Grenze konvergiert, ganz ähnlich wie bei Mg. In der scharfen Nebenserie haben wir wieder die drei Linien mit konstant bleibenden Frequenz-

differenzen. In der I. Nebenserie besteht zunächst insofern ein Unterschied gegenüber Mg, als das erste Glied dieser Serie im Ultraroten liegt. Da die Grenze derselben eine ganz normale Lage hat, so kann ein extrem kleiner Wert der Frequenz $\nu = 2p - 3d$ nur dadurch entstehen, daß $3d$ einen anomal großen Wert hat. Auf einen solchen Befund sind wir schon durch die Erfahrungen beim Singulettssystem vorbereitet.

Die Struktur der Linien in der I. Nebenserie. Viel wesentlicher ist aber die Erscheinung, daß sich die drei Einzellinien, die wir beim Magnesium für jedes Glied der I. Nebenserie hatten, nun in sechs Linien aufgespalten haben. Dabei liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Die stärkste langwellige Linie (für das erste Glied bei Ca $\lambda = 19771,1$) zeigt auf der langwelligen Seite zwei Begleiter ($\lambda = 19864,3$ und $19917,3$), wobei die Intensität dieser drei Linien nach langen Wellen zu abnimmt. Diese drei Linien rücken mit wachsender Laufzahl immer näher aneinander und konvergieren gegen dieselbe Grenze, deren Wert wir durch Vergleich mit der II. Nebenserie zu $2p_1$ bestimmen. Die mittlere Linie ($\lambda = 19452,6$) hat auf der langwelligen Seite einen schwächeren Begleiter ($\lambda = 19506,8$). Auch die Abstände dieser beiden Linien nehmen mit wachsender Laufzahl ab und konvergieren gegen eine Grenze, die etwas höher liegt und mit $2p_2$ identisch ist. Die kurzwelligste Linie ($\lambda = 19310,3$) bleibt wie bei Mg einfach und die von diesen Linien gebildete Serie konvergiert gegen den Grenzterm $2p_3$.

Die Erklärung für diese Struktur der Linien der I. Nebenserie werden wir naturgemäß in einer dreifachen Aufspaltung der d -Terme suchen und wollen dieselbe an einer besonderen Figur erläutern.

Das zusammengesetzte Triplet der I. Nebenserie. In Fig. 15, I haben wir im unteren Spektralstreifen das eben beschriebene Bild der sechs Einzellinien in wesentlich vergrößertem Frequenzmaßstabe dargestellt und die Linien von links nach rechts, abnehmenden Wellenlängen entsprechend, mit den Zahlen 1 bis 6 numeriert. Eine genaue Vermessung der Linien ergibt, daß die Frequenzdifferenzen der Linien 4—1 und 5—2 gleich der aus der II. Nebenserie schon bekannten Termdifferenz $2p_2 - 2p_1 = \Delta p_{1,2}$ sind, und daß die Frequenzdifferenz der Linien 6—4 gleich der Termdifferenz $2p_3 - 2p_2 = \Delta p_{2,3}$ ist. Die so zu-

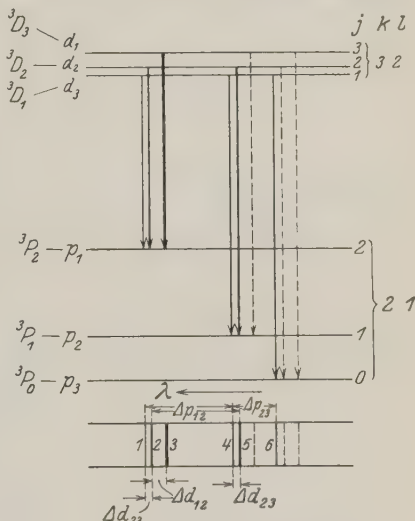
sammengefaßten Linien müssen also in Emission von demselben Anfangszustande ausgehen. Bedenken wir noch, daß die Linien 1, 2, 3 einerseits und 4, 5 andererseits mit wachsender Laufzahl gegen dieselbe Grenze konvergieren, also zu demselben Endzustand gehören, so kommen wir unter der naheliegenden Annahme, daß auch die

d -Terme dreifach sind, zu dem über dem Spektralbilde gezeichneten Niveauschema. Wir unterscheiden die d -Terme wieder durch Indices 1, 2, 3 ihrer Größe nach. Die Frequenzdifferenzen der d -Terme erhalten wir aus den Frequenzen der Linien. Es ist die Frequenzdifferenz der Linien $3-2 = d_2 - d_1 = \Delta d_{12}$ und $2-1 = 5-4 = d_3 - d_2 = \Delta d_{23}$. Eine

Liniengruppe, die durch eine derartige Kombination zwischen zwei dreifachen Termgruppen zustande kommt, nennt man in Analogie zu der entsprechenden Erscheinung bei den Dublettspektren ein *zusammengesetztes Triplet*. Die sechs Serien, aus denen sich die I. Nebenserie zusammensetzt, lauten also in der Paschenschen Bezeichnung

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 2p_1 - m d_1 \\ \nu &= 2p_1 - m d_2 \\ \nu &= 2p_1 - m d_3 \\ \nu &= 2p_2 - m d_2 \\ \nu &= 2p_2 - m d_3 \\ \nu &= 2p_3 - m d_3 \end{aligned} \right\} m = 3, 4, 5 \dots$$

Die inneren Quantenzahlen der s -, p - und d -Triplet-Terme. Das Bild der sechs Einzellinien entsteht, wie die Figur 15, I klar zeigt, dadurch, daß von den neun möglichen Übergängen zwischen den zweimal drei Termen die drei Übergänge bzw. Linien ausfallen,



Int. Verh.: 1,2:17,8:100:17,8:53,6:23,8

Fig. 15, I. Zusammengesetztes Triplet der I. Nebenserie.

die in der Figur gestrichelt eingezeichnet sind. Wir werden dies Ausfallen wieder durch das Wirken der *Auswahlregel* für die *inneren Quantenzahlen* zu erklären suchen, die wir den Einzel-niveaus in Analogie zu früheren Erfahrungen zuordnen müssen. Die j -Werte, die das leisten, sind in Fig. 15, I auf der rechten Seite angegeben. Bei Anwendung der Auswahlregel $\Delta j = 0$ oder ± 1 ergeben sich bei der gewählten Zuordnung tatsächlich die sechs beobachteten Linien als „erlaubte“ Übergänge, während die drei gestrichelten, für die $\Delta j = 2$ oder 3 wäre, „verboten“ sind.

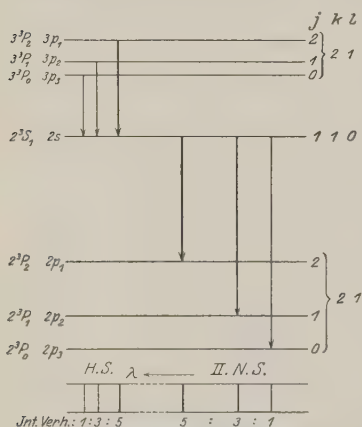


Fig. 16, I. Entstehung der Triplets in der Haupt- und II. Nebenserie.

Hauptserie und der II. Nebenserie beobachtet wird, nur zu verstehen ist, wenn wir den s -Termen die *innere Quantenzahl* $j = 1$ zuordnen. Dies illustriert besonders deutlich Fig. 16, I, in der wir, den tatsächlich bei den Tripletspektren vorliegenden Verhältnissen entsprechend, den tiefsten $2s$ -Term zwischen den beiden Termgruppen $2p_i$ und $3p_i$ eingetragen haben. Diese Figur zeigt nochmals, weswegen (im Gegensatz zu den Dublettspektren) das erste Glied der Hauptserie und das erste Glied der II. Nebenserie nicht dieselbe Frequenzaufspaltung des Triplets haben. Denn beim ersten Glied der H.S. ist die Aufspaltung gleich der der $3p_i$ -Terme, beim ersten Glied der II. N.S. gleich der der $2p_i$ -Terme.

Die Bergmannserie des Ca I. Kehren wir noch einmal zum Spektrum des Ca in Fig. 58, II zurück, so finden wir auch für

Die Absolutwerte der j sind natürlich zunächst wieder unbestimmt. Wir haben sie *ganz-zahlig* gewählt und *das* j von p_3 gleich 0 gesetzt, wodurch dann die übrigen j -Werte festgelegt sind. Diese Zuordnung entspricht der von der Theorie geforderten. Die Begründung werden wir *so-gleich* nachholen.

Nachdem wir den p -Termen innere Quantenzahlen zugeordnet haben, ist es leicht einzusehen, daß das Auftreten der Kombinationen des s -Terms mit allen drei p -Termen, wie es in der

das Triplettssystem eine nicht im Ultraroten, sondern mit dem ersten Gliede bei $\lambda = 4586$ beginnende Serie, die nach den Werten der Laufterme zu schließen, eine Bergmannserie sein muß. Die Frequenzabstände der Triplettts sind unabhängig von der Laufzahl und haben Werte, die mit den aus der Analyse der I. Nebenserie schon bekannten Frequenzdifferenzen $\Delta 3d_{12}$ und $\Delta 3d_{23}$ übereinstimmen. Die Triplett-Bergmannserie zerfällt also in die drei Einzelserien

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 3d_1 - mf \\ \nu &= 3d_2 - mf \\ \nu &= 3d_3 - mf \end{aligned} \right\} m = 4, 5, 6 \dots$$

Die Lage der Grenze $3d_i$ bei etwa $\lambda = 3450$ ÅE bestätigt unsern schon aus der Lage des ersten Gliedes der I. Nebenserie gezogenen Schluß, daß auch der $3d_i$ -Term des Ca einen abnorm großen Wert hat.

Wir können jetzt das Niveauschema des Triplettsystems von Ca zeichnen, wobei der rechte Teil von Fig. 59, II entsteht. Die d -Terme sind nun auch dreifach, und wir erkennen die anomal tiefe Lage der $3d_i$ -Niveaus. In der I. Nebenserie sind für das erste und zweite Glied die sechs Einzelkomponenten des zusammengesetzten Triplettts eingezeichnet.

Das zusammengesetzte Triplett der Bergmannserie bei Sr I. Wenn wir zu Sr übergehen, so sehen wir aus Fig. 60, II, daß hier beim Singulettssystem und bei Haupt- und Nebenserie des Triplettsystems die Verhältnisse genau so sind wie bei Ca. In der Bergmannserie macht sich aber eine weitere Aufspaltung der bei Ca dreifachen Linien in die aus sechs Linien bestehende Struktur des *zusammengesetzten Triplettts* bemerkbar. Daß wir diese genau so wie bei der I. Nebenserie durch die dreifache Aufspaltung der f -Terme in f_1 , f_2 und f_3 erklären können, geht klar wieder aus Fig. 17, I hervor. Die sechs Einzelserien, aus denen sich die Bergmannserie zusammensetzt, lauten demnach in der Paschenschen Bezeichnung

$$\left. \begin{aligned} \nu &= 3d_1 - mf_1 \\ \nu &= 3d_1 - mf_2 \\ \nu &= 3d_1 - mf_3 \\ \nu &= 3d_2 - mf_2 \\ \nu &= 3d_2 - mf_3 \\ \nu &= 3d_3 - mf_3 \end{aligned} \right\} m = 4, 5, 6 \dots$$

Aus Fig. 17, I entnehmen wir weiterhin, daß wir den *f*-Termen die inneren Quantenzahlen $j = 4, 3, 2$ zuordnen müssen, um nach dem Auswahlprinzip das Auftreten der sechs Linien erklären zu können. Im Niveauschema des Sr Fig. 61, II sind für das erste Glied der Bergmannserie die sechs Einzelkomponenten eingezeichnet.

Das Spektrum Ba I. Bei Barium, Fig. 62, II und 63, II, liegen die Linien und Terme im großen und ganzen ähnlich wie bei Sr. Wir sehen nur, daß jetzt auch im Triplettssystem die Grenze der Bergmannserie kurzwelliger geworden ist als die der I. Nebenserie. Es liegt also jetzt auch hier die Termgruppe $3d_i$ tiefer als $2p_i$. Das hat zur Folge, daß auch im Triplettssystem die Kombinationsserie $3d_i - m p_i$ besonders kräftig herauskommt. Wir haben die beiden ersten Glieder dieser Serien im Spektrum, das erste Glied auch im Niveauschema (die den gekrümmten Linien entsprechenden Übergänge) eingezeichnet. Das einzelne Glied einer solchen Serie besteht wieder aus sechs Komponenten, aber die Struktur ist im einzelnen völlig anders als in der I. Nebenserie, weil hier die $3d$ -Niveaus tiefer liegen als die

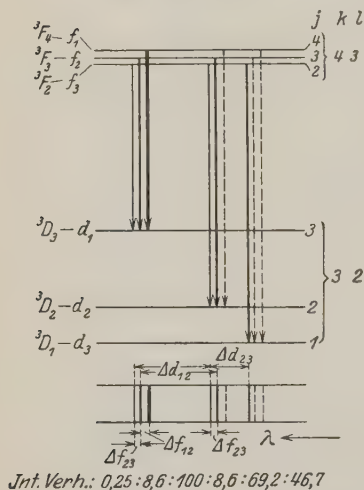


Fig. 17, I. Zusammengesetztes Triplett der Bergmannserie.

p-Niveaus und die oberen *p*-Niveaus, wenigstens beim ersten Glied der Serie, eine viel größere Aufspaltung haben als die *d*-Niveaus.

Das Spektrum Be I. Zu den Erdalkalien gehört schließlich noch das leichte Element Beryllium. Das Bogenspektrum dieses Elementes ist noch nicht sehr vollständig bekannt, wir haben deshalb darauf verzichtet, das Spektrum selbst zu zeichnen, und geben in Fig. 49, II nur das Niveauschema. Das Singulettssystem ist durch die beiden Linien 2349 und 4573 nur ganz unsicher festgelegt, dagegen sind durch die Nebenserien die tiefsten *p*- und die *s*- und *d*-Terme des Triplettsystems gut bekannt. Die

Aufspaltung der $2p$ -Terme ist so klein, daß die Triplettstruktur hier, ähnlich wie die Dublettstruktur bei Li, nur mit Spektralapparaten großen Auflösungsvermögens nachweisbar und nur bei den ersten Gliedern der Nebenserien beobachtet ist. Die d -Terme haben, wie bei Mg, eine ganz normale Lage.

Die Intensitäten der Triplettlinien. Wenn wir zur Diskussion der aus den Figuren deutlich ersichtlichen Intensitätsabstufungen der Linien übergehen, so werden wir erwarten, daß die Sommerfeldschen Regeln auch bei den Triplettspektren ihre Gültigkeit behalten, wenn wir nur wegen der ganzzahligen Normierung der j -Werte in der früher (S. 59) gegebenen Formulierung $j + \frac{1}{2}$ durch j ersetzen. Fig. 16, I, S. 82, läßt erkennen, daß in der Hauptserie für die kurzwelligste Linie j und k für den Anfangszustand beide gleich 2 und für den Endzustand beide gleich 1 sind. Diese Linie sollte also die stärkste sein und ist es auch tatsächlich. Daß die mittlere Linie schwächer und die langwelligste am schwächsten ist, entspricht Teilregel 3. Für die II. Nebenserie ergeben die Sommerfeldschen Regeln die umgekehrte Intensitätsfolge hinsichtlich der spektralen Lage der Linien: die langwelligste ist die stärkste und die kurzwelligste die schwächste. In beiden Fällen, d. h. in H.S. und II. N.S., ist natürlich die Kombination sp_1 am stärksten und die Kombination sp_3 am schwächsten, unabhängig davon, ob s oder p der Anfangszustand ist. Fig. 16, I, S. 82, gibt auch die Erklärung für die früher vermerkte Tatsache, daß sowohl in H.S. wie in der II. N.S. trotz der Vertauschung der Intensitätsfolge hinsichtlich der Wellenlänge der Frequenzabstand der stärksten Linie von der mittleren stets größer ist als der Frequenzabstand der mittleren von der schwächsten Linie. Der erstere Abstand ist nämlich immer $p_2 - p_1$ und der zweite $p_3 - p_2$, und bei normaler Lage der Terme ist stets $mp_2 - mp_1 > mp_3 - mp_2$ unabhängig von der Laufzahl m . Auch die Intensitätsabstufung im zusammengesetzten Triplett der I. Nebenserie ist, wie man an Hand von Fig. 15, I, S. 81, leicht verifiziert, völlig im Einklang mit den Sommerfeldschen Regeln. Nach Teilregel 1 soll Linie 3 die größte Intensität haben, dann folgen mit abnehmender Intensität nach Teilregel 2 die Linien 5 und 6 und schließlich nach Teilregel 3 zunächst 2 und 4 und zuletzt 1 in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Analoges gilt für das zusammengesetzte Triplett der Bergmann-

serie, wovon man sich an Hand der Fig. 17, I, S. 84 leicht überzeugt.

Die qualitativen Intensitätsregeln lassen sich auch für die Triplett-spektren ergänzen bzw. ersetzen durch die quantitativen Intensitätsangaben, die im Einklang mit den Beobachtungen von der Theorie gefordert werden. Aus den schon früher angegebenen Gesetzen folgt, daß sich in *den Haupt- und II. Nebenserien die Intensitäten der Triplets* wie die Werte $2j + 1$ der p -Terme, also wie $5 : 3 : 1$ verhalten, so wie wir es in Fig. 16, I, S. 82, unter dem Spektrum angegeben haben.

Für die zusammengesetzten Triplets der I. Nebenserie und der Bergmannserie liegen Intensitätsmessungen von BURGER und DORGELO vor. Die erhaltenen Werte sind im Einklang mit den theoretischen Werten, die sich aus den von SOMMERFELD, HÖNL und KRONIG gegebenen Formeln berechnen lassen. In den Fig. 15, I, S. 81, und 17, I, S. 84, haben wir diese theoretischen Intensitätsverhältnisse unter den Spektren angegeben, wobei die Intensität der stärksten Linie jeweils willkürlich gleich 100 gesetzt ist.

§ 2. Die erdalkaliähnlichen Funkenspektren.

Eine wesentliche Ergänzung erfährt unsere Kenntnis der Singulett-Triplett-spektren wieder durch die Beobachtung und Analyse der *erdalkaliähnlichen Funkenspektren*, die wir wieder PASCHEN, FOWLER, BOWEN und MILLIKAN verdanken.

Die Spektren B II und C III. Fig. 50, II und 51, II zeigen die Niveauschemata der Spektren Bor II und Kohle III. Man erkennt deutlich die Singulett-Triplettstruktur dieser Funkenspektren.

Die Spektren Al II bis S V. Eine noch vollständigere Folge von erdalkaliähnlichen Funkenspektren ist in der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems bekannt. Die Fig. 54, II bis 57, II geben die Niveauschemata der Spektren Al II, Si III, P IV, S V. Die sehr vollständige Analyse des Al II-Spektrums stammt für die Tripletterme von PASCHEN. Das Singulettssystem ist in allerneuester Zeit in gleicher Vollständigkeit von PASCHEN und SAWYER teilweise bis zu sehr hohen Seriengliedern angegeben worden.

Die Anomalie der f -Terme des Al II-Spektrums. In diesem Spektrum sind im Triplettssystem die p -, d - und f -Terme in drei-

facher Aufspaltung bis zu hohen Laufzahlen bekannt. Die *f*-Terme zeigen dabei eine *Anomalie* sowohl *hinsichtlich ihrer Größe* als auch *hinsichtlich ihrer Aufspaltung*. Während nämlich für $m = 4$ weitgehend, für $m = 5$ und 6 noch einigermaßen Wasserstoffähnlichkeit der Termwerte besteht, liegt der Term $m = 7$ genau zwischen zwei Wasserstofftermen, von $m = 8$ an besteht wieder ausgesprochene Wasserstoffähnlichkeit, aber nun mit dem Wasserstoffterm $\frac{R}{(m-1)^2}$. Man kann dies an Fig. 54, II ganz gut verfolgen, indem man die Lage der *f*-Terme mit denen der *g*-Terme, die direkt rechts daneben stehen und nahezu wasserstoffähnlich sind, vergleicht. Parallel mit dieser anomalen Lage der Terme geht die Anomalität der Aufspaltung. Diese hat für $m = 4$ schon relativ große Werte, nimmt aber bis $m = 7$ noch auf den 11 bis 12fachen Betrag zu, um dann schnell wieder abzunehmen. Dies Phänomen ist von E. SCHRÖDINGER¹ in interessanter Weise als eine Resonanz zwischen einer Sprungfrequenz des äußersten und des nächstinneren Valenzelektrons gedeutet worden.

Auch bei Al II rücken, ganz ähnlich wie wir das bei den alkaliähnlichen Funkenspektren kennengelernt haben, die Serien in das bequem spektroskopisch erreichbare Spektralgebiet, die höhere Terme als Grenzterme haben; außer den Serien, deren erste Glieder in Fig. 54, II eingetragen sind, gibt PASCHEN noch die Serien $3d_i - mp_i$ an, von deren Einzeichnung abgesehen wurde, um die Figur nicht zu überladen. Bei Si III (Fig. 55, II), das von FOWLER analysiert wurde, haben wir das erste Glied dieser Serie eingetragen. Zu bemerken ist ferner, daß die *d*-Terme von Al II, Si III und P IV (wahrscheinlich also auch von S V und Mg I) verkehrt sind, so daß $d_1 > d_2 > d_3$ ist.

Die Struktur des zusammengesetzten Triplets in der Bergmannserie von Al II. Die verkehrte Lage der *d*-Terme führt bei Al II im Zusammentreffen mit dem Umstande, daß die Aufspaltung der 4*f*-Terme größer ist als die der 3*d*-Terme, zu einem völlig *andersartigen Strukturbilde des zusammengesetzten Rydbergschen Triplets* der Bergmannserie, das wir noch an Hand der schematischen Figur 18, I erläutern. Wir sehen, daß das Spektralbild wieder aus sechs Komponenten besteht, und daß wir das Bild auch wieder in

¹ E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys., Bd. 77, S. 43. 1925.

drei Gruppen von Linien 123, 45, 6, zerlegen können. Wenn wir 2 und 3 als Satelliten zu 1 und 5 als Satelliten zu 4 auffassen, so liegen die Satelliten jetzt, umgekehrt wie bei Fig. 17, I, S. 84, die den normalen Fall darstellt, auf der kurzwelligen Seite, und die stärkste Linie des ganzen Bildes, nämlich 6, ist die kurzwelligste. Ein wesentlicher Unterschied besteht gegenüber dem Normalfall auch in der Art und Weise, wie sich dies Bild mit wachsender Laufzahl verändert. Es rücken dann nicht etwa die Satelliten 2 und 3 immer näher an die Hauptlinie 1 heran,

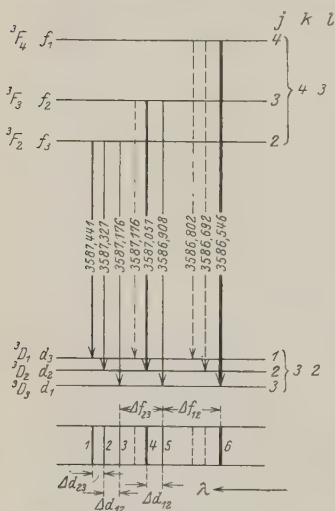


Fig. 18, I. Zusammengesetztes Triplett der Bergmannserie bei Al II.

sondern es bleibt gerade der Abstand 1, 2, 3 erhalten und es fällt in der Grenze 4 mit 2 zusammen und 6 und 5 mit 3. Im Grenzfall hoher Laufzahl entsteht dann also wieder ein einfaches Triplett, aber infolge der „verkehrten“ d -Terme mit umgekehrter Intensitätsfolge (stärkste Komponente auf der kurzwelligen Seite).

Wir haben in Fig. 18, I im Niveauschema die Wellenlängen der Linien eingetragen, die dem speziellen Fall $3d_i - 4f_i$ von Al II entsprechen, wodurch der Vergleich mit der Fig. 54, II noch erleichtert wird. Wir sehen, daß das ganze Strukturbild sich über einen Wellenlängenbereich von weniger als 1 ÅE

erstreckt, woraus man erkennt, welche hohe spektroskopische Kunst dazu gehört, solche Strukturen aufzulösen. Wir weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß die drei nach dem Auswahlprinzip für j „verbotenen“ Komponenten als schwache Linien auftreten.

Das eben besprochene Beispiel hat gezeigt, daß das Strukturbild eines zusammengesetzten Triplett sehr verschiedene Formen annehmen kann, sobald irgendwelche Anomalitäten in der Lage oder Aufspaltung der Terme auftreten. In allen Fällen wird aber die von RYDBERG gegebene Vorschrift bei einer dem Einzelfall entsprechenden Modifikation zu einer vernünftigen Deutung verhelfen.

§ 3. Die Bogenspektren von Zn, Cd, Hg und die analogen Funkenspektren.

Die Singulett-Triplett-Struktur. Dieselbe *Singulett-Triplett-Struktur* wie bei den eigentlichen Erdalkalien finden wir auch *bei den Elementen Zn, Cd und Hg*, deren Bogenspektren und Niveauschemata in den Fig. 64, 65, 67, 68, 70 und 71, II dargestellt sind. Als Ergänzung treten hinzu noch Fig. 66, II und 69, II, in denen die Niveauschemata der Zn I und Cd I analogen Funkenspektren Ga II, Ge III, In II und Sn III dargestellt sind. Von diesen letzteren Spektren sind, mit Ausnahme von Sn III, im allgemeinen nur die ersten Glieder der Serien und die tiefsten Terme bekannt, deren Lage sich infolgedessen nur ungenau bestimmen läßt. Wie man sieht, treten bei allen diesen Spektren Anomalitäten in der Lage der *d*-Terme nicht auf, sondern dieselben haben nur relativ geringe Abweichungen von den Wasserstofftermen gleicher Laufzahl. Diese Spektren sind daher in der Lage der Linien und der Terme dem Mg besonders ähnlich, jedoch sind die Aufspaltungen der Triplettterme, die ganz wie die Aufspaltungen der Dublettterme mit wachsender Atomnummer rasch zunehmen, bei diesen Elementen wesentlich größer und erreichen schließlich bei Hg so große Werte, daß Linien, die zu einem Triplett gehören, wie z. B. die bekannten Hg-Linien $\lambda = 5461, 4358$ und 4047 (erstes Glied der II. Nebenserie), in ganz verschiedene Bereiche des sichtbaren Spektralgebietes fallen. In den Spektral- und Niveaufiguren treten infolgedessen die Frequenzunterschiede viel deutlicher in die Erscheinung und wir empfehlen, z. B. die Gesetze der Struktur des zusammengesetzten Triplett der I. Nebenserie an den Figuren für Hg nochmals zu studieren.

Das Hg-Bogenspektrum. Da das Hg-Spektrum bei vielen physikalischen, chemischen und insbesondere atomphysikalischen Arbeiten eine bedeutsame Rolle spielt, überhaupt wohl das bekannteste Spektrum ist und sich in der Quarz-Hg-Lampe so leicht mit großer Intensität erzeugen läßt, haben wir für dies Spektrum noch zwei besondere Figuren gezeichnet. Fig. 72, II gibt die Madelungsche Darstellung der Serien des Hg-Spektrums. Die Anordnung der Figur ist genau so wie bei den Fig. 13, II und 37, II, nur haben wir den horizontalen Frequenzmaßstab doppelt so groß gewählt wie den vertikalen. Dementsprechend würden

Serien mit genau wasserstoffähnlichen Lauftermen im Diagramm Gerade ergeben, die nicht unter 45° , wie früher, sondern unter $26^\circ 34'$ ($\text{tg} = 1/2$) gegen die Horizontale geneigt sind (siehe die strichpunktierte Gerade¹). Man sieht sehr schön die drei parallel zueinander verschobenen Kurven für die Triplettnebenserien, die den drei Grenzen $2p_1$, $2p_2$, $2p_3$ zustreben, man sieht die drei nach derselben Grenze $2s$ zustrebenden Triplett-Hauptserien, und schließlich machen wir noch aufmerksam auf die Störung der P -Termfolge bei $m = 4$. Diese folgt sowohl aus der eigentlichen Hauptserie $\nu = 1S - mP$, wie auch aus der in den Fig. 70, II und 72, II eingezeichneten höheren Hauptserie $\nu = 2S - mP$.

Als zweite Sonderfigur haben wir in Fig. 73, II das Niveauschema noch einmal gezeichnet und vor allem höhere Serienglieder eingetragen. Außerdem sind gestrichelt einige Linien eingezeichnet, die „verbotenen“ Übergängen entsprechen.

Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettssystem. Bei den Spektren von Zn, Cd und Hg treten besonders stark solche Linien auf, die als *Kombinationen zwischen Termen des Singulett- und Triplettsystems* zu deuten sind. Die wichtigste und stärkste dieser sog. Interkombinationslinien, die nicht nur bei den drei eben genannten Elementen, sondern, wie die Figuren zeigen, bei sämtlichen Erdalkali-Bogenspektren und erdalkaliähnlichen Funkenspektren beobachtet ist, entsteht als Kombination des tiefsten Singulett- $1S$ -Termes mit dem mittleren der drei tiefsten p -Terme, nämlich $2p_2$. Für Hg ist dies die *bekannte Absorptions- und Resonanzlinie* $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Die Kombinationen des $1S$ -Terms mit den beiden anderen p -Termen $2p_1$ und $2p_3$ treten unter normalen Anregungsbedingungen, z. B. in der Quarzquecksilberlampe, nicht auf. Sie gehören zu den oben erwähnten „verbotenen“ Linien, und wir werden weiter unten auf dieselben noch besonders eingehen. Daß tatsächlich die S -Terme nur mit dem mittleren der drei p -Terme kombinieren, erkennen wir weiterhin daraus, daß, wie Fig. 71, I zeigt, auch der $2S$ -Term unter Emission der Linie $\lambda = 4077,83$ nur mit $2p_2$ kombiniert. Das Fehlen der beiden anderen Kombinationen werden wir wieder auf das Wirken der *Auswahlregel für j* zurückführen.

¹ Für diese Gerade ist die Neigung in Fig. 72, II irrtümlich zu 30° angegeben worden.

Die j -Werte der Singuletterme. Das Auftreten ausgewählter Interkombinationslinien zwischen Singulett- und Tripletttermen gibt uns die Möglichkeit, auch die j -Werte der Singuletterme zu bestimmen. Die Triplett- p -Terme haben, wie wir schon zeigten, die inneren Quantenzahlen 2, 1, 0. Wir werden versuchen, den Singulett- S -Termen eine innere Quantenzahl j so zuzuordnen, daß nach der Auswahlregel das Auftreten der beobachteten und das Ausfallen der nicht beobachteten Kombinationen erklärt wird. Nun sehen wir aber aus der folgenden kleinen Tabelle 5 sofort, daß es keine Zuordnung von j zu dem S -Term gibt, für die nach der Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ nur die Kombination $1S - 2p_2$ des S -Terms mit dem mittleren der drei p -Terme erlaubt sein würde.

Tabelle 5.

p_i	$j = 2$	1	0	2	1	0	2	1	0	2	1	0
S	$j =$	0			1			2			3	

Zu einer möglichen Zuordnung kommen wir erst, wenn wir die Auswahlregel verschärfen durch das von LANDÉ eingeführte *Zusatzverbot*, daß der Übergang $0 \rightarrow 0$ der inneren Quantenzahlen ausfällt. Diese Annahme findet ihre Bestätigung aus Beobachtungen im Zeemaneffekt, wo für die magnetischen Quantenzahlen m dieselbe Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ gilt, aber unter bestimmten Umständen die Komponente, die dem Übergang $0 \rightarrow 0$ entspricht, ausfällt. (Vgl. hierzu BACK und LANDÉ, Bd. I dieser Sammlung, S. 25.) Dies führt uns also dazu, das linke Schema der Tabelle 5 als das richtige anzusehen und damit den Singulett- S -Termen die innere Quantenzahl $j = 0$ zuzuordnen.

Für die P -Terme ergibt sich der j -Wert aus dem Auftreten der Kombinationen zwischen den P -Singulett- und den d -Tripletttermen. Der $2P$ -Term kombiniert, wie die Fig. 65, 68, 71 u. 73, II zeigen, nur mit d_2 und d_3 . Für Hg speziell (Fig. 71, II) bilden das erste Glied dieser Kombinationsserien zwei gelbe Linien, $\lambda = 5769,60$ und $\lambda = 5789,69$. Dabei ist 5769,60 die schwächere, kurzwelligere der beiden bekannten gelben Hg-Linien, die man schon mit Spektralapparaten kleiner Dispersion als charakteristisches Dublett beobachtet. Die stärkere langwellige ist aber ihrer Hauptintensität nach die Singulettlinie $2P - 3D$ $\lambda = 5790,66$. Bei genügend großer Dispersion des Spektralapparates erkennt

man, daß sie auf der kurzwelligen Seite einen schwachen Begleiter hat, eben die Linie $2P - 3d_3$ $\lambda = 5789,69$ (die Terme $3D$ und $3d_3$ haben also fast genau gleiche Werte). Das Ausfallen der Kombinationslinie $2P - 3d_1$ führt sofort dazu, den P -Termen den Wert $j = 1$ zuzuordnen, weil dann die beiden beobachteten Linien „erlaubt“, aber der Übergang $2P - 3d_1$ entsprechend $\Delta j = 2$ „verboten“ ist. Diese Zuordnung findet ihre Bestätigung in der Beobachtung, daß auch die Kombinationen $2P - ms$ und $2s - mP$ auftreten, die dann nach der Auswahlregel zu erwarten sind. Weiter beobachtet man, daß die D -Terme nur mit p_1 und p_2 kombinieren (bei Hg ist allerdings auch die Kombination mit p_3 [siehe Fig. 71, II] schwach beobachtet. Infolge der fast genau gleichen Größe der Terme $3D$ und $3d_3$ bei Hg treten auch diese Kombinationslinien als schwache Begleiter der starken Linien 3663,88, 3131,56 und 2967,28 der I. Nebenserie des Triplett-systems auf.) Das führt dann zur Zuordnung von $j = 2$ zu den D -Termen, und schließlich werden wir nun nicht mehr zweifeln, daß den F -Termen $j = 3$ zuzuordnen ist.

Die Russell-Saundersschen Symbole für die Singulett- und Triplettterme. Nachdem wir allen Termen des Singulett- und Triplettsystems innere Quantenzahlen j zugeordnet haben, können wir von der Paschenschen Symbolik auch zu der von RUSSELL und SAUNDERS übergehen. Diese neuen Symbole sind in den Niveaufiguren jeweils wieder über den Paschenschen Symbolen angebracht. Bei Berücksichtigung, daß die Indices rechts unten bei diesen Symbolen die j -Werte sind, läßt sich an Hand der Niveaufiguren leicht überblicken, welche Kombinationen erlaubt und welche verboten sind.

Die modellmäßige Deutung der Singulett-Triplett-Struktur. Wir können nun für das Singulett- und Triplettssystem die zu Tabelle 2 analogen Tabellen 6 und 7 entwerfen, die zeigen, welche l - und j -Werte wir den bei diesen Spektralssystemen vorkommenden Quantenzuständen zuordnen müssen.

Die Aufgabe der modellmäßigen Deutung, der wir uns jetzt zuwenden, muß darin bestehen, zu erklären, wie die in diesen beiden Tabellen zusammengefaßten Zustände der Atome zustande kommen. Charakteristisch für die sämtlichen Atome und Ionen, in deren Spektren wir die Singulett-Triplett-Struktur gefunden haben, ist, daß sie zwei Valenzelektronen besitzen. Die Ent-

Tabelle 6.

$l \backslash j$		0	1	2	3	4
S	0	0				
P	1		1			
D	2			2		
F	3				3	
G	4					4

Singulettsystem

Tabelle 7.

$l \backslash j$		0	1	2	3	4	5
S	0		1				
P	1	0	1	2			
D	2		1	2	3		
F	3			2	3	4	
G	4				3	4	5

Triplettsystem

stehung der beiden Spektralsysteme muß also auf das Zusammenwirken dieser beiden Elektronen zurückzuführen sein. Wie wir schon bei der Besprechung der Spektren von Atomen und Ionen mit nur einem Valenzelektron festgestellt haben, ist bei diesen die Duplizität der Terme wesentlich auf die Wirkung des Rotationsimpulsmomentes dieses Elektrons zurückzuführen. Es liegt also nahe anzunehmen, daß auch bei den Spektren mit zwei Valenzelektronen die Entstehung der verschiedenen Multiplizitäten — in diesem Falle also Singulett- und Triplettsystem — durch die Wirkung der Rotationsimpulsmomente der beiden Valenzelektronen erklärt werden muß. Jedes im Atom gebundene Elektron besitzt ja nach der Hypothese von GOUDSMIT und UHLENBECK ein Rotationsimpulsmoment $s = \frac{1}{2}$ (in Einheiten von $\frac{h}{2\pi}$ gemessen).

Die Einzelimpulsmomente s_1 und s_2 der beiden Valenzelektronen können sich, wie Fig. 19, I zeigt, in zweifacher Weise zusammensetzen, und zwar entweder so (Fall a), daß s_1 und s_2 einander entgegengerichtet sind und die Resultante $\Sigma s = 0$ ist, oder so (Fall b), daß s_1 und s_2 gleiche Richtung haben und $\Sigma s = 1$ ist. Wir behaupten, daß bei der ersten Art der Zusammensetzung Singulettzustände, bei der zweiten Art der Zusammensetzung Triplettsysteme entstehen. Den Beweis hierfür werden wir als erbracht ansehen, wenn es uns gelingt, auf

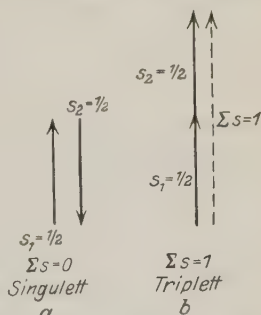


Fig. 19, I. Entstehung des Singulett- und Triplettsystems aus der Zusammensetzung der s -Vektoren bei zwei Valenzelektronen.

Grund dieser Annahme das Zustandekommen der in den Tabellen 6 und 7 enthaltenen Zustände zu erklären.

Dazu müssen wir uns zunächst eine Vorstellung davon bilden, was die Unterscheidung der einzelnen Terme bzw. Atomzustände entsprechend den Buchstaben S , P , D , F usw. in diesem Falle bedeutet. Für den Fall eines einzigen Valenzelektrons hatten wir schon erkannt, daß die Buchstaben den verschiedenen Werten des Umlaufimpulsmomentes l dieses Elektrons entsprechen. Hier haben wir aber zwei Valenzelektronen, müssen also jedem von ihnen ein Umlaufimpulsmoment l zuordnen und werden es für möglich halten, daß auch *diese Umlaufimpulse* l_1 und l_2 der beiden Valenzelektronen sich in verschiedener Weise zu Resultanten zusammensetzen. Für die sämtlichen Zustände, die den bisher mitgeteilten Termen dieser Spektren entsprechen, liegen die Verhältnisse insofern besonders einfach, als *das l des einen dieser beiden Valenzelektronen für alle diese Zustände gleich Null ist*. Das erkennen wir aus folgender Überlegung. Alle Terme, die wir bisher kennengelernt haben, und zwar sowohl die des Singulett- wie auch die des Triplettsystems, gehören zu Termfolgen, die gegen dieselbe Grenze, nämlich das obere Niveau unserer Niveaufiguren, konvergieren. Dies Niveau entspricht dem Zustand des Atoms, bei dem das „Leuchtelektron“ völlig vom Atom abgetrennt ist und sich das entstehende Ion im Zustande kleinster Energie befindet. Dieses Ion mit einem Valenzelektron ist alkaliähnlich, und wir wissen aus den Alkalispektren, daß der Zustand kleinster Energie ein $^2S_{\frac{1}{2}}$ -Term ist. *Das l dieses übriggebliebenen Valenzelektrons ist also entsprechend dem S -Term $l_1 = 0$* . Sämtliche Zustände des Erdalkalibogenspektrums können wir uns umgekehrt auch dadurch entstanden denken, daß sich das zweite Valenzelektron an dieses Ion anlagert. Da das l_1 des ersten Elektrons für alle diese Zustände gleich Null ist, ist für sie das *resultierende Umlaufimpulsmoment stets gleich dem Umlaufimpulsmoment l_2 des zweiten Elektrons*. Wir sehen also, daß *die empirischen l -Werte*, die wir in den Tabellen 6 und 7 den S -, P -, D -, F -Termen zugeordnet haben, sowohl für das Singulett- wie auch das Triplettssystem nichts anderes sind *als die Umlaufimpulse l_2 des zweiten Valenzelektrons*. Wir können auch so sagen: Obwohl bei den Erdalkalibogenspektren bzw. den analogen Funkenspektren in den Atomen bzw. Ionen zwei Valenz-

elektronen vorhanden sind, entstehen doch sämtliche bisher ermittelten Quantenzustände lediglich durch die Wirkung des einen dieser Valenzelektronen als Leuchtelektron.

Wenn wir schließlich nach der Bedeutung der j -Werte fragen, so liegt auf der Hand, daß wir diese ebenso wie bei den Dublettspektren als die den *Gesamtimpulsmomenten der Atome* zugeordneten Quantenzahlen auffassen werden. Die j sind dann die Resultanten, die sich bei der Zusammensetzung der resultierenden Rotationsimpulsmomente Σs mit dem Umlaufimpulsmoment l_2 des Leuchtelektrons ergeben. Wenn wir nun entsprechend unserer Annahme für die Singuletterme $\Sigma s = 0$ setzen, so ist also $j = l_2 = l$, und wir sehen, daß dies gerade die

j -Werte sind, die der empirischen Zuordnung gemäß Tabelle 6 entsprechen. Für die Tripletterme dagegen sollte $\Sigma s = 1$ sein. Für den Triplett-S-Term ergibt sich dann, entsprechend $l_2 = 0$, nur ein einziger möglicher Wert für j , nämlich $j = \Sigma s = 1$, im Einklang mit der Tatsache, daß die 3S -Terme einfach sind und bei der empirischen Zuordnung die innere Quantenzahl $j = 1$ erhalten

haben. Für die Terme mit beliebigem $l_2 > 0$ ergeben sich für j drei mögliche Werte, nämlich $j = l - 1, l, l + 1$, entsprechend den drei verschiedenen Arten der vektoriellen Zusammensetzung von l_2 und Σs , die wir in Fig. 20, I für den speziellen Fall $l_2 = 2$ (3D -Terme) dargestellt haben. Diese drei Werte für j sind, wie man sieht, im Einklang mit den empirischen Werten der Tabelle 7 und der Tatsache, daß alle Tripletterme, mit Ausnahme der S -Terme, dreifach sind.

Da es uns also tatsächlich gelungen ist, sämtliche in den Tabellen 6 und 7 enthaltenen empirischen Tatsachen zu deuten, werden wir nicht zweifeln, daß auch die Grundannahme, die wir über die Zusammensetzung der Rotationsimpulse s gemacht haben, richtig ist.

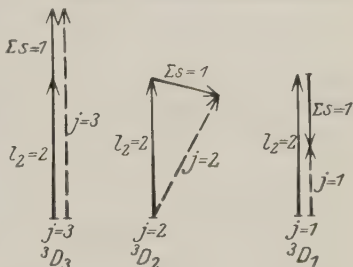


Fig. 20, I. Entstehung der dreifachen Terme des Triplettsystems aus der vektoriellen Zusammensetzung von l_2 und Σs zur Resultante j .

§ 4. Die Anregung des Hg-Spektrums durch Einstrahlung und verwandte Erscheinungen.

Die Versuche von FÜCHTBAUER. Obwohl es eine Abschweifung von dem eigentlichen Thema dieses Buches bedeutet, möchten wir doch wenigstens kurz auf eine Gruppe von Experimenten hinweisen, die sich mit dem Problem der Anregung des Hg-Bogenspektrums durch Einstrahlung des Lichtes einer Quecksilberlampe beschäftigen, weil bei der Deutung dieser Versuche die Niveaufiguren des Hg-Spektrums mit ganz besonderem Vorteil verwendet werden können. Derartige Fluoreszenzversuche sind zuerst von FÜCHTBAUER¹ angestellt worden. FÜCHTBAUER benutzte ein längliches Rohr aus geschmolzenem Quarz mit planparallelen Endplatten, das evakuiert war und mit Hg-Dampf von verschiedenen Drucken erfüllt werden konnte. Dieses Rohr war umgeben von einer Quarzquecksilberlampe derart, daß die intensive Strahlung dieser Lampe in das innere Fluoreszenzrohr eintrat. Beobachtet wurde in Längssicht des inneren Rohres die unter dem Einfluß dieser Strahlung auftretende Fluoreszenzemission des Hg-Dampfes. Es ergab sich, daß *alle starken Linien des Hg-Bogenspektrums in Fluoreszenz auftraten.*

Dies Ergebnis ist folgendermaßen zu deuten: Die in dem Fluoreszenzrohre vorhandenen unangeregten Hg-Atome können zunächst nur die Frequenzen der Linien absorbieren, die im Sinne der Absorption vom Normalzustande $1S$ ausgehen. Dies sind, wie Abb. 71, II zeigt, abgesehen von unwesentlichen, schwächeren Linien, die starken Linien $\lambda = 1849,57$ und $\lambda = 2536,52$ ÅE. Von diesen kommt die erstere nicht in Frage, weil sie von den Quarzwänden bereits stark absorbiert wird und also nur mit verschwindender Intensität in das Fluoreszenzrohr eintritt. Wirksam ist also lediglich die Linie $\lambda = 2536,52$. Durch deren Absorption wird das Hg-Atom von $1S$ in den angeregten Zustand $2p_2$ gebracht. Durch den umgekehrten Prozeß: Rückkehr von $2p_2$ nach $1S$, entsteht die Fluoreszenzemission von $\lambda = 2536,52$, die zuerst von WOOD gefundene Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes. Solange sich aber das Hg-Atom im Zustande $2p_2$ befindet

¹ CHR. FÜCHTBAUER, Phys. ZS. Bd. 21, S. 635. 1920. Vgl. hierzu und zu den folgenden Ausführungen auch Bd. VI der Sammlung P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz § 4, S. 26 u. ff.

(die Lebensdauer ist etwa gleich 10^{-7} sec), ist es imstande, andere Frequenzen aus der einfallenden Hg-Strahlung zu absorbieren. Die stärksten der Linien, die von $2p_2$ aus zu energetisch höherliegenden Zuständen führen, sind, wie man aus Fig. 71, II leicht abliest, die Linien $\lambda = 4358,34, 3125,66, 3131,56, 4077,83 \text{ \AA}$. Durch Absorption dieser Linien entstehen Atome in den Zuständen $2s$, $3d_2$, $3d_3$ und $2S$. Durch Emission von diesen Zuständen als Anfangszuständen aus können nicht nur die Linien, durch deren Absorption diese Zustände entstanden sind, in Fluoreszenz erscheinen, sondern auch sämtliche Linien, für deren Emission die genannten Zustände Anfangszustände sind. Es können also auftreten und werden auch tatsächlich beobachtet die von $2s$ ausgehenden Linien $\lambda = 5460,74, 4358,34$ und $4046,56$, die von $3d_2$ ausgehenden Linien $\lambda = 3654,83, 3125,66$ und $5769,60$, die von $3d_3$ ausgehenden Linien $\lambda = 3662,88, 3131,56, 2967,28$ und $5789,69$, und schließlich die von $2S$ ausgehenden Linien $\lambda = 10139,67$ (diese Linie ist wegen ihrer Lage im Ultraroten natürlich nicht beobachtet) und $4077,83$. Durch die Emission dieser Linien entstehen neue Endzustände, es sind jetzt vor allem Atome in allen drei $2p_i$ -Zuständen und dem Singulett- $2P$ -Zustand vorhanden, und durch erneute Absorption von diesen aus können wieder neue energetisch höherliegende Zustände geschaffen werden. Insbesondere ist jetzt auch die Möglichkeit für die Absorption und Emission der Linie $\lambda = 3650,15$ gegeben, der letzten Linie des zusammengesetzten Triplets der I. Nebenserie, die noch fehlte, und vom Singulett- $2P$ -Zustande aus können die höheren Singulett- S - und D -Zustände entstehen. Was wir hier für die ersten Glieder der Serien im einzelnen auseinandergesetzt haben, gilt auch für die höheren Serienglieder, nur ist natürlich die Absorption und dementsprechend auch die Emission wesentlich schwächer. Für die zweiten Glieder der Serien kann man die entsprechenden Übergänge aus Fig. 73, II ablesen. Man sieht leicht ein, daß auf diese Weise schließlich bei *genügend starker Einstrahlung sämtliche Atomzustände entstehen und damit auch alle Linien des Bogenspektrums in Fluoreszenz erscheinen können*.

Einen sehr schlagenden, experimentellen Beweis dafür, daß diese Fluoreszenz tatsächlich auf die geschilderte Weise zustande kommt, hat FÜCHTBAUER auf folgende Weise erbracht. Er schaltete zwischen die anregende Lampe und das Fluoreszenzrohr

ein dünnes Glasrohr. Dann verschwand die gesamte Fluoreszenzstrahlung. Die Erklärung ist sehr einfach. Das Glasrohr läßt zwar die längeren Wellen ungeschwächt hindurch, absorbiert dagegen die Linie $\lambda = 2536,52$ vollständig. Dadurch wird aber der Prozeß unterbunden, der allein primär zur Entstehung angeregter Zustände Veranlassung gibt, und damit entfällt auch für sämtliche anderen Linien die Möglichkeit, absorbiert und emittiert zu werden.

Die Versuche von Wood. In der soeben gekennzeichneten Richtung sind die Versuche von FÜCHTBAUER durch WOOD¹ sehr wesentlich ergänzt und erweitert worden. WOOD hat zunächst die Versuchsanordnung insofern bequemer gestaltet, als er einfach die anregende Quecksilberlampe dicht neben das Fluoreszenzrohr stellte. Dadurch gewann er die Möglichkeit, zwischen Lampe und Fluoreszenzrohr beliebige *Filter* einzuschalten, die nur *bestimmte, je nach der Art des Filters variable Wellenlängenbereiche der anregenden Lampe hindurchlassen*. Er konnte auf diese Weise, wie er sich ausdrückt, eine Kontrolle ausüben über die Bahnübergänge, die von $2p_2$ aus nach Zuständen höherer Energie führen. Aus den zahlreichen von ihm ausgeführten Versuchen wollen wir hier nur ein charakteristisches Beispiel anführen. Wenn WOOD ein Filter aus Bromdampf verwendete, das das ganze langwelligere Gebiet der Strahlung wegabsorbiert und nur die Linien $\lambda = 2536, 2967, 3125$ und 3131 durchläßt, so verschwand jede sichtbare Fluoreszenz und die Spektrogramme zeigten nur die ultravioletten Linien $\lambda = 2536, 2967, 3125, 3131, 3654$ und 3663 . Die Erklärung ist an Fig. 71, II leicht abzulesen. Durch Absorption von $\lambda = 2536$ werden die Atome in den Zustand $2p_2$ gebracht. Da nun aber $\lambda = 4358,34$ nicht in der anregenden Strahlung enthalten ist, kann eine Überführung nach $2s$ nicht stattfinden, und es fällt damit die sichtbare Fluoreszenz der drei Linien $2p_i - 2s$ aus. Dagegen können die im Zustande $2p_2$ befindlichen Atome die Linien $\lambda = 3125$ und 3131 absorbieren. Dadurch entstehen, wenn wir von der Absorption der schwachen Interkombinationslinie $3131,84$ absehen, die nach $3D$ führt, die Zustände $3d_2$ und $3d_3$. In Emission können nun die sämtlichen von ihnen ausgehenden Linien, nämlich $\lambda = 2967,28,$

¹ R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London Bd. 106, S. 679. 1924; Phil. Mag. Bd. 50, S. 774. 1925 u. Bd. 4, S. 466. 1927.

3125,66, 3131,56, 3654,83 und 3662,88 auftreten, und das sind gerade die, die außer $\lambda = 2536$ tatsächlich beobachtet sind. Interessant und wichtig ist hierbei besonders, daß $\lambda = 3650,15$ als einzige Linie des zusammengesetzten Triplets der I. Nebenserie fehlt. Sie kann nicht entstehen, auch dann nicht, wenn durch die Emission der Linien $\lambda = 3654,83$ und $3662,88$ Atome im Zustande $2p_1$ entstanden sind, denn in der anregenden Strahlung fehlt $\lambda = 3650,15$, die als einzige Linie den Übergang nach $3d_1$ herbeiführen kann. Dagegen können die nach Emission von $\lambda = 2967,28$ entstandenen Atome im Zustande $2p_3$ die in der anregenden Lampe enthaltene Strahlung derselben Wellenlänge wieder absorbieren. Dadurch entstehen bevorzugt Atome im Zustande $3d_3$, und die von diesem ausgehenden Linien müssen verstärkt werden.

Wir wollen noch die interessanten Resultate erwähnen, die WOOD erhielt, wenn er dem Quecksilberdampf im Fluoreszenzrohr *Stickstoff von einigen Millimetern Druck* zusetzte. Dann wurde bei Anregung mit der ungefilterten Lampe die *Intensität* verschiedener Linien, insbesondere aber der drei sichtbaren Linien $\lambda = 5460,74$, $4358,34$ und $4046,56$ *ganz wesentlich verstärkt*. Diese Verstärkung kann nur erklärt werden durch eine vermehrte Absorption irgendwelcher in der anregenden Lampe enthaltener Linien. WOOD fand, daß bei Zusatz von Stickstoff die von $2p_3$ nach höheren Zuständen führenden Linien, insbesondere also $\lambda = 4046,56$ und $\lambda = 2967,28$, ganz außerordentlich viel stärker absorbiert werden als vorher.

Stöße zweiter Art. Dieses zunächst überraschende Resultat findet seine Erklärung auf Grund der Erfahrungstatsachen, die über die sogenannten „*Stöße zweiter Art*“ insbesondere von J. FRANCK und seinen Mitarbeitern¹ gesammelt sind. *Wir sprechen von Stößen zweiter Art, wenn angeregte Atome innerhalb ihrer Lebensdauer mit anderen Atomen oder Molekülen zusammenstoßen und bei einem solchen Stoß ohne Lichtemission ihre Anregungsenergie abgeben, die entweder in kinetische Energie der Stoßpartner oder in Anregungsenergie des stoßenden Teilchens verwandelt wird.* Diese Stöße zweiter Art geben die Erklärung einerseits für die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz durch Zusatz von Fremdgasen, andererseits für die Erscheinungen der sog. *sensibilisierten Fluoreszenz*.

¹ Vgl. hierzu Bd. III d. Samml. § 4, S. 216ff.

Sensibilisierte Fluoreszenz. Bei dieser handelt es sich um die Erscheinung, daß in *Gemischen von Hg-Dampf und einem anderen Dampf*, z. B. *Tl-Dampf*, bei *Anregung mit der Hg-Linie $\lambda = 2536$ auch Linien des Tl-Spektrums in Fluoreszenz erscheinen*, und zwar diejenigen, deren Anregungsenergie kleiner ist als die der Anregung des $2p_2$ -Zustandes von Hg entsprechende Energie von 4,86 Volt. Welche Tl-Zustände so angeregt und welche Linien dann in Emission erscheinen können, übersieht man leicht aus dem Niveauschema des *Tl* (Fig. 95, II), in dem wir an der Voltskala den Wert 4,86 Volt noch besonders vermerkt haben. Beobachtet sind von CARIO¹ die Linien $\lambda = 5350,46$, $3775,72$, $3529,43$, $3519,24$, $3229,75$ und $2918,32$. Wie man aus Fig. 95, II leicht feststellt, sind dies alles, mit Ausnahme von $\lambda = 2918,32$, die von $4d_1$ ausgeht, Linien, die der gestellten Bedingung genügen. Auch für das Auftreten von $2918,32$ lassen sich Erklärungen geben, ebenso für das Fehlen einiger Linien, die auftreten sollten. Auf diese Einzelheiten wollen wir hier aber nicht eingehen.

Bei Fortführung derartiger Versuche ergab sich nun das insbesondere von K. DONAT² gefundene Resultat, daß *Zusatz bestimmter Gase*, wie z. B. Argon oder Stickstoff, zwar die Resonanzfluoreszenz der Hg-Linie $\lambda = 2536,7$ auslöscht, dagegen *die sensibilisierte Fluoreszenz verstärkt*. Diese Beobachtung kann nur so erklärt werden, daß die im Zustande $2p_2$ befindlichen Hg-Atome durch Zusammenstöße zweiter Art mit Atomen oder Molekülen des Zusatzgases nicht unter Verlust ihrer ganzen Anregungsenergie in den Normalzustand $1S$, sondern in den energetisch nur *ein wenig tieferliegenden Zustand $2p_3$ überführt werden*. Dann behalten die Hg-Atome im wesentlichen ihre Anregungsenergie — der kleine, der Termdifferenz $2p_3 - 2p_2$ entsprechende Verlust beträgt nur 0,2 Volt — und können nun bei Zusammenstößen zweiter Art mit Tl-Atomen auf diese ihre Anregungsenergie übertragen. Wenn wir auf die erwähnten Versuche von WOOD zurückkommen, so sieht man, daß bei diesen die Verhältnisse bei Zusatz von Stickstoff genau so liegen. Auch hier müssen die Zusammenstöße zwischen im $2p_2$ -Zustande angeregten Hg-Atomen und N_2 -Molekülen eine Überführung der angeregten Hg-Atome in den $2p_3$ -Zustand bewirken.

¹ G. CARIO, ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 185. 1922.

² K. DONAT, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 345. 1924.

Metastabile Atome. Nachdem wir die Analogie zwischen diesen beiden Fällen erkannt haben, bleibt noch zu erklären, weswegen die beobachtete Fluoreszenz, und zwar bei DONAT die der Tl-Linien, bei WOOD die der anderen Hg-Linien, durch den Gaszusatz so wesentlich verstärkt wird. Das liegt daran, daß der Zustand $2p_3$ „metastabil“ ist im Sinne von FRANCK und KNIPPING, die diesen Begriff zuerst eingeführt haben. *Metastabil nennen wir den Anregungszustand eines Atoms dann, wenn von ihm aus keine Übergänge nach energetisch tieferliegenden Zuständen möglich sind, die der Lichtemission von „erlaubten“ Linien entsprechen.* „Erlaubt“ nennen wir dabei in zwar wenig präziser, aber bequemer Ausdrucksweise solche Linien, deren Auftreten nach den Auswahlregeln zu erwarten ist. Als „verbotene“ Linien haben wir auch schon in früheren Fällen solche bezeichnet, die nach den Auswahlregeln nicht zugelassenen Übergängen entsprechen.

Ein metastabiles Atom befindet sich also in einem Zustande, von dem aus es nicht wie gewöhnliche angeregte Atome nach einer Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} sec spontan unter Lichtemission in einen Zustand kleinerer Energie übergehen kann. *Seine Lebensdauer ist vielmehr wesentlich größer und kann z. B. für die Hg-Atome im Zustande $2p_3$, wie insbesondere DORGELO¹ gezeigt hat, Werte von 10^{-2} sec erreichen.* Während dieser Lebensdauer kann das Atom, wie aus den Versuchen von WOOD und DONAT hervorgeht, *sehr viele Zusammenstöße mit Stickstoffmolekülen oder Argonatomen überdauern, ohne seine Anregungsenergie in einem Stoß zweiter Art zu verlieren.* Während also ohne Gaszusatz die durch Absorption von $\lambda = 2536$ entstehenden Hg-Atome im $2p_2$ -Zustande nach 10^{-7} sec unter Emission der Resonanzlinie ihre Energie wieder abgeben, bleibt diese bei Gaszusatz für erheblich längere Zeit im wesentlichen erhalten, und zwar bei DONAT so lange, bis das im $2p_3$ -Zustande befindliche Hg-Atom mit einem der Tl-Atome zusammenstößt, bei WOOD so lange, bis es durch Lichtabsorption der von $2p_3$ ausgehenden Linien, also insbesondere der Linien $\lambda = 4046,56$ und $2967,28$, in höhere Anregungszustände überführt wird. Daraus erklärt sich in beiden Fällen die wesentliche Verstärkung der Fluoreszenz.

Die „verbotenen“ Hg-Linien $\lambda = 2269,80$ und $2655,58$ ÅE. Zunächst wollen wir noch darauf hinweisen, daß auch der Zustand

¹ H. B. DORGELO, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 766. 1925.

$2p_1$, der höchstgelegene der drei $2p$ -Terme, im Hg-Spektrum und natürlich auch in den analog gebauten Spektren metastabil ist. Sowohl die Übergänge von $2p_1$ wie von $2p_3$ nach $1S$ sind, wie wir schon früher gezeigt haben, nach der Auswahlregel für j „verboten“. Es entsteht die interessante Frage, ob Linien, die diesen „verbotenen“ Übergängen entsprechen, überhaupt niemals auftreten, oder ob es doch möglich ist, sie zu erzeugen. Die Frequenzen und damit auch die Wellenlängen dieser „verbotenen“ Linien lassen sich aus der Differenz der bekannten Terme leicht berechnen. Es ergibt sich für Hg (s. auch Fig. 73, II)

$$\nu = 1S - 2p_1 \quad \lambda = 2269,80 \text{ \AA}$$

$$\nu = 1S - 2p_3 \quad \lambda = 2655,58 \text{ \AA}$$

Zum ersten Male ist nach diesen Linien systematisch gesucht worden von HANSEN, TAKAMINE und WERNER¹. Sie benutzten kondensierte Entladungen durch Hg-Dampf, wobei sie von der Überlegung ausgingen, daß die in diesen vorhandenen starken, insbesondere von den Ionen herrührenden, inhomogenen elektrischen Felder auf das Auftreten dieser Linien günstig einwirken könnten. Man weiß nämlich aus Versuchen über den Stark-Effekt, daß unter dem Einflusse elektrischer Felder Linien auftreten, die nach den Auswahlregeln „verbotenen“ Kombinationen entsprechen. Insbesondere treten, wie die Versuche von STARK bei Helium und von HANSEN, TAKAMINE und WERNER¹ bei Hg gezeigt haben, Linien auf, die eine Durchbrechung der Auswahlregel für k bzw. l bedeuten. HANSEN, TAKAMINE und WERNER konnten nun tatsächlich bei ihren Versuchen die eine der verbotenen Linien, nämlich $\lambda = 2269,80$, in merklicher Intensität beobachten, sie stellten aber schon fest, daß angelegte homogene elektrische oder magnetische Felder das Auftreten dieser Linie in keiner Weise begünstigten. TAKAMINE und FUKUDA² fanden dann bei ihren weiteren Versuchen dieselbe Linie in einer relativ einfachen Geisslerschen Entladung, also unter Bedingungen, bei denen die vorhandenen elektrischen Felder sicher minimal waren. TAKAMINE³ hat auch die Intensität dieser Linie in Ab-

¹ H. M. HANSEN, T. TAKAMINE u. S. WERNER, Kgl. Danske Vid.-Sel. Mat.-Fys. Bd. 5, Nr. 3. 1923.

² T. TAKAMINE u. M. FUKUDA, Phys. Rev. Bd. 25, S. 23. 1925.

³ T. TAKAMINE, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 72. 1927.

hängigkeit von der Stromstärke untersucht und gefunden, daß sie sich anders verhält als die gewöhnlichen Bogenlinien. Ihre Intensität steigt mit wachsender Stromstärke zunächst an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, während die Intensität der gewöhnlichen Bogenlinien mit wachsender Stromstärke dauernd ansteigt. Ähnliche Versuche sind in neuester Zeit auch von VENKATESACHAR¹ angestellt worden. Die zweite der verbotenen Linien, $\lambda = 2655,58$, ist zuerst von FUKUDA² beobachtet worden, und dann hat Lord RAYLEIGH³ beide Linien gefunden in dem Leuchten der Hg-Dämpfe, die von einer niedervoltigen Entladung wegdestillieren, also unter Bedingungen, unter denen sicher gar keine elektrischen Felder vorhanden waren. Und schließlich hat dann WOOD die Linie $\lambda = 2655,58$ bei dem soeben geschilderten Versuche über die Anregung der Hg-Linien durch Einstrahlung beobachtet, wenn er dem Hg-Dampf im Fluoreszenzrohre Stickstoff von einigen Millimetern Druck zusetzte.

Die Bowensche Erklärung für das Auftreten der „verbotenen“ Linien. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß diese Linien, die von metastabilen Anfangszuständen ausgehenden, „verbotenen“ Übergängen entsprechen, sich ganz anders verhalten als die „verbotenen“ Linien, die unter dem Einfluß von elektrischen Feldern auftreten. Neuerdings hat nun BOWEN⁴ eine Deutung für die Entstehung solcher Linien gegeben, die sehr befriedigend scheint. BOWEN konnte nämlich zeigen, daß bestimmte, in den Spektren der galaktischen Nebel auftretende starke Linien, die bisher keinem bekannten Element zugeordnet werden konnten, gerade solche „verbotenen“ Linien sind, die von metastabilen Zuständen als Anfangszuständen ausgehen. Diese Linien gehören zu den Spektren O II, O III und N II, von deren Behandlung wir in diesem Buche absehen, weil sie von Ionen mit

¹ B. VENKATESACHAR, Proc. Roy. Soc. London Bd. 117, S. 11. 1927.

² M. FUKUDA, Phys. Chem. Res. Inst. Tokyo, Scient. Pap. Bd. 4, S. 171. 1926.

³ Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. London Bd. 114, S. 620. 1927.

⁴ J. S. BOWEN, Nature Bd. 120, S. 473. Okt. 1927; Astron. Soc. of the Pacific Bd. 39, S. 295. 1927; Astrophys. Journ. 67. 1. 1928; vgl. hierzu auch A. FOWLER, Nature, Bd. 120, S. 582 u. S. 617, 1927 sowie A. S. EDDINGTON, Monthly Notices Bd. 88, S. 134. 1927 u. W. GROTRIAN, Naturwissensch. Bd. 16, S. 177. 1928.

mehr als drei Valenzelektronen emittiert werden. BOWEN erklärt das Auftreten dieser Linien durch folgende Annahme: *Auch ein metastabiles Atom hat, wenn es ungestört bleibt, d. h. keine Zusammenstöße mit anderen Atomen, Molekülen oder den Wänden eines Gefäßes erleidet, keine unendlich große, sondern eine endliche Lebensdauer. Nach Ablauf derselben geht es spontan unter Emission einer „verbotenen“ Linie in einen Zustand kleinerer Energie über.* Es besteht also zwischen gewöhnlichen angeregten und metastabilen Zuständen kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied. Während die Lebensdauern der normalen angeregten Zustände von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} sec sind, müssen sie für die metastabilen Zustände wesentlich größer sein. Ihre wahren Beträge kennen wir noch nicht, sie werden für die verschiedenen metastabilen Zustände sicher sehr verschieden sein. Die größten, aus Experimenten bisher festgestellten Werte sind von der Größenordnung 10^{-2} sec, sicher gibt es metastabile Atome von kleinerer Lebensdauer, wahrscheinlich aber auch solche von noch größerer.

Auf Grund dieser Annahme kann man das Auftreten der „verbotenen“ Linien in den Nebeln ohne weiteres verstehen. Denn in diesen sind die Dichten sehr klein, infolgedessen die freien Weglängen und die Zeiten zwischen zwei Zusammenstößen sehr groß. Und zwar ergibt eine Überschlagsrechnung für letztere Werte von 10^3 bis 10^6 sec. Es ist sehr plausibel anzunehmen, daß diese Zeiten größer sind als die Lebensdauern der metastabilen Atome, und damit ist nach der Bowenschen Hypothese die Vorbedingung für das Auftreten der „verbotenen“ Linien gegeben.

Wie aber können wir das Erscheinen der „verbotenen“ Linien des Hg-Spektrums in den irdischen Lichtquellen auf Grund dieser Annahme verstehen? Hier liegen die Verhältnisse doch stets so, daß etwa entstandene metastabile Atome nach Zeiten, die bei beliebiger Wahl des Druckes und größtmöglichen Dimensionen des Vakuumgefäßes stets kleiner als etwa 10^{-2} sec sind, entweder mit anderen Atomen bzw. Molekülen oder den Wänden des Gefäßes zusammenstoßen. Völlig ungestört, wie etwa in den Nebeln, können also die metastabilen Atome für die Zeit ihrer Lebensdauer in irdischen Experimenten niemals bleiben. Das hat zur Folge, daß die meisten metastabilen Atome vor Beendigung ihrer Lebensdauer durch Stöße, sei es erster Art, die zu höherer

Anregung führen, sei es zweiter Art, bei denen sie ihre Energie strahlungslos abgeben, wieder vernichtet werden und infolgedessen nicht dazu kommen, verbotene Linien zu emittieren.

Zusammenstöße zwischen metastabilen Hg-Atomen und N_2 -Molekülen oder A-Atomen. Nun wissen wir aber, daß nicht alle Zusammenstöße zwischen metastabilen Atomen und anderen Atomen und Molekülen vernichtend wirken. Vielmehr haben wir die Versuche von WOOD und DONAT bei Zusatz von Stickstoff und Argon nur verstehen können, wenn wir annehmen, daß wenigstens die *metastabilen Atome im Zustande $2p_3$ viele Zusammenstöße mit N_2 -Molekülen und Argonatomen überdauern können*. In einem solchen Gas bleibt das metastabile Atom also quasi ungestört und wird vermutlich nur vernichtet, wenn es mit der Wand des Gefäßes zusammenstößt. Da aber die Zeiten, in denen ein schweres Hg-Atom in einem Gase wie Stickstoff oder Argon etwa von der Mitte eines Fluoreszenz- oder Entladungsrohres nach der Wand diffundiert, durchaus von der Größenordnung 10^{-2} sec sein können, so ist damit auch die Möglichkeit gegeben, daß metastabile Atome zwar nicht ohne Zusammenstöße, wohl aber ohne vernichtet zu werden das Ende ihrer Lebensdauer erreichen und damit die verbotene Linie emittieren. Diese Überlegung erklärt sofort das Auftreten der Hg-Linie 2655,58 in den Versuchen von WOOD bei Zusatz von N_2 . Der Stickstoff bewirkt dabei also zweierlei. Erstens sorgt er dafür, daß die durch Absorption von $\lambda = 2536,52$ in den Zustand $2p_2$ gebrachten Hg-Atome bei Zusammenstößen in den metastabilen Zustand $2p_3$ überführt werden, und zweitens bewirkt er, daß die metastabilen Atome vor Zusammenstößen mit der Wand des Gefäßes für längere Zeit bewahrt werden. Das Auftreten der anderen verbotenen Linie $\lambda = 2269,80$ können wir in den Experimenten von WOOD nicht erwarten. Denn die metastabilen Zustände $2p_1$ werden nicht direkt aus den Atomen im Zustande $2p_2$ erzeugt, sondern entstehen nur auf dem Umwege über höher angeregte Zustände, z. B. von $2p_3$ aus durch Absorption von $\lambda = 4046,50$ und nachfolgende Emission der grünen Linie $\lambda = 5460,74$. Die Zahl der metastabilen Atome im Zustande $2p_1$ wird also wesentlich kleiner und die entsprechende Emission von $\lambda = 2269,80$ schwächer sein, so daß sie sich zumal bei der spektralen Lage dieser Linie leicht der Beobachtung entziehen kann.

Zusammenstöße zwischen metastabilen Hg-Atomen und un-erregten Hg-Atomen. Das Auftreten der beiden „verbotenen“ Linien in den erwähnten Versuchen von Lord RAYLEIGH verstehen wir, wenn wir noch die von ORTHMANN und PRINGSHEIM¹ gefundene Erfahrungstatsache hinzunehmen, daß *die metastabilen Hg-Atome auch viele Zusammenstöße mit unangeregten Hg-Atomen überdauern können*. Allerdings können die Verhältnisse hier möglicherweise auch so liegen, daß die Anregungsenergie der metastabilen Atome bei einem solchen Stoß auf das unangeregte Atom übertragen werden. Dann entsteht aber wieder ein neues metastabiles Atom, und der Effekt ist derselbe, als ob der Zusammenstoß völlig unwirksam bliebe. Bei den Versuchen von Lord RAYLEIGH werden die metastabilen Atome bevorzugt mit den im Dampfstrom vorhandenen unangeregten Hg-Atomen zusammenstoßen, außerdem sorgt dieser dafür, daß die metastabilen Atome von der Wand ferngehalten werden. Da in der Entladung sicher metastabile Atome in den beiden Zuständen $2p_1$ und $2p_3$ erzeugt werden, so sind damit alle Vorbedingungen für die Emission beider „verbotener“ Linien gegeben. Ähnlich mögen die Verhältnisse bei den Versuchen von TAKAMINE und VENKATESACHAR liegen. Insbesondere scheint es verständlich, daß die Intensität der „verbotenen“ Linie $\lambda = 2269,80$ mit wachsender Stromstärke ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Denn mit wachsender Stromstärke wächst zwar die Zahl der primär erzeugten metastabilen Atome, gleichzeitig aber wächst auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein metastabiles Atom noch vor Ablauf seiner Lebensdauer erneut von einem Elektron getroffen wird, was entweder zu einer noch höheren Anregung oder zu einem Stoß zweiter Art Veranlassung geben kann.

Übergangswahrscheinlichkeit und Absorption „verbotener“ Linien. Die Bowensche Annahme über das Zustandekommen der Emission der „verbotenen“ Linien hat noch eine weitere Konsequenz, die der experimentellen Prüfung zugänglich ist. Wenn die metastabilen Atome eine endliche Lebensdauer τ haben, so muß auch *die Übergangswahrscheinlichkeit $A = \frac{1}{\tau}$ für einen Übergang von dem metastabilen Zustande zum Normalsustande zwar klein, aber endlich sein*. Nach den Einsteinschen Beziehungen zwischen

¹ W. ORTHMANN u. P. PRINGSHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 626. 1926.

den Übergangswahrscheinlichkeiten von Emissions- und Absorptionsprozessen muß dann auch eine *Übergangswahrscheinlichkeit bestehen für den Übergang vom Normalzustand zu einem metastabilen Zustand durch Absorption einer „verbotenen“ Linie*. Tatsächlich hat nun neuerdings Lord RAYLEIGH¹ in Hg-Dampf bei einem Druck von 96 cm Hg-Säule und 45 cm Schichtlänge die „verbotene“ Linie $\lambda = 2269,80$ in Absorption beobachten können. Die Zahl der Hg-Atome, bei denen diese Absorption merkbar wird, ist etwa 10^7 mal größer als die, welche zur Erzeugung der Resonanzlinie $\lambda = 2536,52$ unter den gleichen spektroskopischen Bedingungen ausreicht. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist also etwa 10^7 mal kleiner für die „verbotene“ Linie als für die Resonanzlinie. Daraus können wir schließen, daß die Lebensdauer der metastabilen Atome im Zustande $2p_1$ um etwa denselben Faktor größer ist als die der Atome im Zustande $2p_2$. Das führt also auf Lebensdauern des $2p_1$ -Zustandes von der Größenordnung 1 sec. Die zweite „verbotene“ Linie $\lambda = 2655,58$ konnte von Lord RAYLEIGH bei Drucken bis zu 76 cm nicht in Absorption beobachtet werden. Höhere Drucke ließen sich nicht verwenden, weil dann die bei $\lambda = 2540$ beginnende und mit wachsendem Druck nach langen Wellen sich stark verbreiternde Absorptionsbande des Hg-Dampfes die Linie $\lambda = 2655,58$ überdeckt. Lord RAYLEIGH vermutet aber, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Linie noch kleiner ist als für $\lambda = 2269,80$.

Zum Schluß dieses Absatzes möchten wir noch darauf hinweisen, daß die Verhältnisse ähnlich liegen bei den „verbotenen“ Linien $1s - 3d$, die in den Alkalien sowohl in Emission wie in Absorption beobachtet worden sind. (Vgl. S. 54 und Fig. 12, 18, 25, 31 u. 36, II.) Auch hier besteht eine kleine, endliche Wahrscheinlichkeit A_1 für den Übergang von $3d$ nach $1s$. Ein Unterschied gegenüber den vorher behandelten Hg-Linien ist nur insofern vorhanden, als die $3d$ -Terme nicht metastabil sind. Mit einer wesentlich größeren Wahrscheinlichkeit A_2 wird nämlich von $3d$ aus ein mit Emission des ersten Gliedes der I. Nebenserie verbundener Übergang nach $2p$ stattfinden. Die Lebensdauer τ des $3d$ -Zustandes ist dann bestimmt durch die Gleichung $\frac{1}{\tau} = A_1 + A_2$

¹ Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. London, Bd. 117, S. 294. 1927.

und ist also klein. Innerhalb derselben muß es gelegentlich vorkommen, daß der $3d$ -Zustand nicht in den Zustand $2p$, sondern unter Emission der verbotenen Linie direkt in den Normalzustand $1s$ des Atoms übergeht.

§ 5. Das Bogenspektrum des Heliums und das Funkenspektrum des Lithiums.

Indem wir die Betrachtungen über die Struktur der Spektren wieder aufnehmen, erinnern wir daran, daß die skizzierte atommodellmäßige Deutung der Erdalkalispektren zu der Vorstellung führt, daß die Spektren aller Atome oder Ionen, die zwei Valenzelektronen außerhalb einer abgeschlossenen Schale besitzen, die Struktur der Singulett-Triplett-spektren haben müssen. Das *einfachste Atom mit überhaupt nur zwei Elektronen ist das Heliumatom*, und wir müssen also auf Grund dieser Überlegung erwarten, daß auch das *Bogenspektrum des Heliums ein Singulett-Triplett-spektrum* ist. Diese Überlegung ist als reiner Analogieschluß zuerst von GOUDSMIT und UHLENBECK¹ und von SLATER¹ ausgesprochen worden. Zunächst ergeben sich Widersprüche gegen diese Auffassung, die wir sofort erkennen werden, wenn wir das He-Spektrum näher betrachten, die aber, wie wir gleich bemerken möchten, durch Experimentaluntersuchungen und theoretische Arbeiten aus der letzten Zeit als beseitigt angesehen werden dürfen.

Das He-Bogenspektrum vom Ultraroten bis zu $\lambda = 2600$ ÅE (Parhelium und Orthohelium). In Fig. 74, II haben wir den Teil des He-Bogenspektrums gezeichnet, der vom Ultraroten bis zu etwa $\lambda = 2600$ ÅE reicht. Die in diesem Bereich liegenden Linien sind von RUNGE und PASCHEN in den Jahren 1895 und 1896 auf Grund mehrerer klassischer Untersuchungen in zwei Systemen eingeordnet worden, die beide aus einem System von Haupt-, Neben- und Bergmannserien bestehen, und von denen das eine einfache, das andere doppelte Linien zeigt. Das Auftreten von zwei getrennten Seriensystemen, das damals neuartig war, wurde anfangs von STONEY und auch von RUNGE und PASCHEN dahin gedeutet, daß Helium aus zwei verschiedenen Elementen bestehe, und dementsprechend wurde das Element, in dessen Seriensystem die bekannte gelbe Doppellinie 5875,97

¹ l. c. S. 27.

und 5875,62, die D_3 -Linie des Sonnenspektrums, vorkommt, von STONEY als das eigentliche Helium und das andere Element, das das *Seriensystem der Einfachlinien* als Spektrum besitzt, als „*Parhelium*“ bezeichnet. Obwohl seit langem klar ist, daß diesen beiden Seriensystemen nicht zwei verschiedene Elemente zuzuordnen sind, sondern daß es sich nur um zwei *Seriensysteme desselben Elementes* handelt, hat sich doch die von STONEY vorgeschlagene Bezeichnung „*Parhelium*“ eingebürgert zur Kennzeichnung der Atomzustände, die zur Emission des Einfachlinienspektrums Veranlassung geben, und weiterhin ist es üblich geworden, mit dem Namen „*Orthohelium*“ die Atomzustände zu bezeichnen, die zur *Emission des Systems von Doppellinien* führen. In diesem Sinne spricht man auch von dem Parhelium- und Orthohelium-Spektrum, die beide Teile des gesamten Heliumbogenspektrums sind. Die beiden Seriensysteme haben, wie Fig. 74, II zeigt, große Ähnlichkeit miteinander. Charakteristisch für beide ist zunächst eine Hauptserie, die mit einem ultraroten ersten Gliede beginnt und gegen eine Grenze konvergiert, die im nahen Ultraviolett liegt. Die Nebenserien beginnen mit ersten Gliedern, die im roten bzw. gelben Spektralgebiet liegen, und laufen gegen Grenzen, die langwelliger sind als die Grenzen der Hauptserien. Die Bergmannserien liegen ganz normal im Ultraroten.

Die scheinbaren Dubletts des Orthoheliums. Die *Linien des Parheliumspektrums* sind streng einfach und zeigen auch einen normalen Zeemaneffekt, so daß nichts im Wege steht, diesen Teil des Spektrums zu den *Singulettssystemen* der Erdalkalispektren in Parallele zu stellen. Die Linien des *Orthoheliums* dagegen erscheinen auch bei Beobachtung mit Spektralapparaten hohen Auflösungsvermögens als *enge Dubletts* mit einer in den Nebenserien und dem ersten Gliede der Hauptserie konstanten Frequenzdifferenz von $1,0 \text{ cm}^{-1}$. Auch das zweite Glied der Hauptserie $\lambda = 3888,6$ ist neuerdings von McCURDY¹ als enges Dublett mit einer Frequenzdifferenz von $0,29 \text{ cm}^{-1}$ erkannt worden. Diese Beobachtungen sind also ganz ähnlich wie die bei den Alkali-Dublettspektren, ein Unterschied gegenüber diesen besteht aber, wie ein Vergleich der Fig. 74, II mit einer Figur aus der Alkalireihe, z. B. Fig. 17, II (Na) oder 24, II (K) zeigt, schon darin, daß bei Helium in der *Hauptserie*

¹ W. H. McCURDY, Phil. Mag. Bd. 2, S. 529. 1926.

die langwellige Komponente des Dubletts und in den Nebenserien die kurzwellige Komponente des Dubletts die stärkere ist, gerade umgekehrt wie bei den Alkalispektren. Trotzdem werden wir das Auftreten der Doppellinien bei He genau so wie bei den Alkalien durch die Annahme deuten, daß die p -Terme doppelt sind, nur müssen wir noch die Zusatzannahme machen, daß die p -Terme „verkehrt“ liegen. Während also bei den Alkalien $p_1 < p_2$ ist, haben wir hier $p_1 > p_2$, wenn wir nach PASCHEN in beiden Fällen die Bezeichnungen so wählen, daß die Kombination sp_1 die stärkere Komponente gibt als sp_2 .

Wir können nun das zu Fig. 74, II gehörige Niveauschema zeichnen, und dann entsteht Fig. 75, II, in der links die einfachen Terme des Parheliums und rechts die Terme des Orthoheliums eingezeichnet sind, wobei die Duplizität der p -Terme des letzteren Systems in der üblichen Weise wieder zur Anschauung gebracht ist. Dieser Befund, daß neben dem Singulettssystem ein Dublettssystem auftritt, steht nun in schroffstem Gegensatz zur Theorie, die statt des letzteren ein Triplettssystem erwarten läßt. Tatsächlich ergeben sich auch gewichtige Beobachtungstatsachen, die darauf hindeuten, daß die *Dublettstruktur des Orthoheliums nur vorgetäuscht ist*. Die erste ist der Zeemaneffekt. Die Linien des Orthoheliumspektrums zeigen, wie aus den Beobachtungen von LOHMANN¹ und PASCHEN und BACK² hervorgeht, keineswegs den für die Alkalidubletts typischen anomalen Zeemaneffekt, sondern es ergeben sich andere Strukturen. Eine eindeutige Entscheidung, um was für einen Typus es sich dabei handelt, wird aber durch den eintretenden Paschen-Backeffekt (Umwandlung des anomalen Aufspaltungsbildes in ein normales Triplett bei wachsenden Feldstärken) erschwert.

Das Intensitätsverhältnis der Orthoheliumlinien. Die zweite Beobachtungstatsache ist das Intensitätsverhältnis der Doppellinien. Würde es sich um ein alkaliähnliches Dublettspektrum handeln, so müßte das Intensitätsverhältnis der Doppellinien in der Hauptserie, der II. Nebenserie und bei unmerkbar kleiner Aufspaltung der d -Terme auch in der I. Nebenserie gleich 2 : 1 sein. Daß in Wirklichkeit die stärkere Komponente mehr als doppelt so stark ist wie die schwächere, zeigen schon qualitative Intensitäts-

¹ W. LOHMANN, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 6, S. 1 u. 41. 1908.

² F. PASCHEN u. E. BACK, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 897. 1912.

schätzungen. Neuerdings liegen auch quantitative Messungen aus dem Utrechter Institut vor. Zunächst konnten ORNSTEIN und H. C. BURGER¹ zeigen, daß das *Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten der gelben He-Linie* $\lambda = 5876$ ($\nu = 2p_i - 3d$) *etwa gleich 6 : 1 ist*. D. BURGER² stellte dann fest, daß diese Messung noch infolge teilweiser Selbstumkehr der stärkeren Komponente ein zu kleines Intensitätsverhältnis ergeben hatte, und fand, daß sich für die gelbe Linie wie auch für andere Dubletts *das Intensitätsverhältnis um so mehr dem Werte 8 : 1 näherte, je mehr Selbstumkehr vermieden wurde*.

Dies Resultat spricht schon sehr für die Auffassung, daß es sich bei dem Orthoheliumsystem nur um eine vorgetäuschte Dublettstruktur und in Wirklichkeit um Tripletts handelt. Denn wenn wir annehmen, daß die mit p_1 bezeichneten Terme nochmals doppelt sind, aber mit einer so kleinen Frequenzdifferenz, daß die ihr entsprechende Aufspaltung der Linien nicht feststellbar ist, so werden wir zwar Dubletts beobachten, aber die Triplettsstruktur wird sich in den Intensitäten deshalb verraten, weil die Intensität der Linien, für die p_1 Anfangs- oder Endzustand ist, gleich der Summe der den unaufgespaltenen Einzellinien entsprechenden Intensitäten sein muß. Für Triplettslinien ist bei voller Trennung der Einzellinien das Intensitätsverhältnis, wie wir gesehen haben, 5 : 3 : 1. Wenn die beiden stärksten Linien zusammenfallen, so ergibt sich also für das dann entstehende scheinbare Dublett das Intensitätsverhältnis 8 : 1, das von D. BURGER beobachtet wurde.

Der Nachweis der Triplettsstruktur der Orthoheliumlinien. Die letzten Zweifel hinsichtlich der Struktur der Orthoheliumlinien sind nun behoben worden durch neueste Untersuchungen von G. HANSEN³ und W. V. HOUSTON⁴, denen es gelungen ist, durch Anwendung von Spektralapparaten höchsten Auflösungsvermögens und Kühlung der Entladungsröhren mit flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff eine nochmalige Aufspaltung der starken Kom-

¹ L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 57. 1924.

² D. BURGER, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 437. 1926.

³ G. HANSEN, Nature Bd. 119, S. 237. 1927. Bei Abschluß des Manuskriptes lag die ausführliche Publikation von HANSEN noch nicht vor. Herr HANSEN hatte aber die Liebenswürdigkeit, dem Verf. einige Resultate seiner Arbeit brieflich mitzuteilen.

⁴ W. V. HOUSTON, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 91. 1927.

ponenten verschiedener Orthoheliumlinien direkt zu beobachten. Betrachten wir zunächst die II. Nebenserie, wo die Verhältnisse deshalb übersichtlicher als in der I. Nebenserie liegen, weil die s -Terme sicher einfach sind. Hier findet HOUSTON für das erste Glied der II. Nebenserie die Struktur

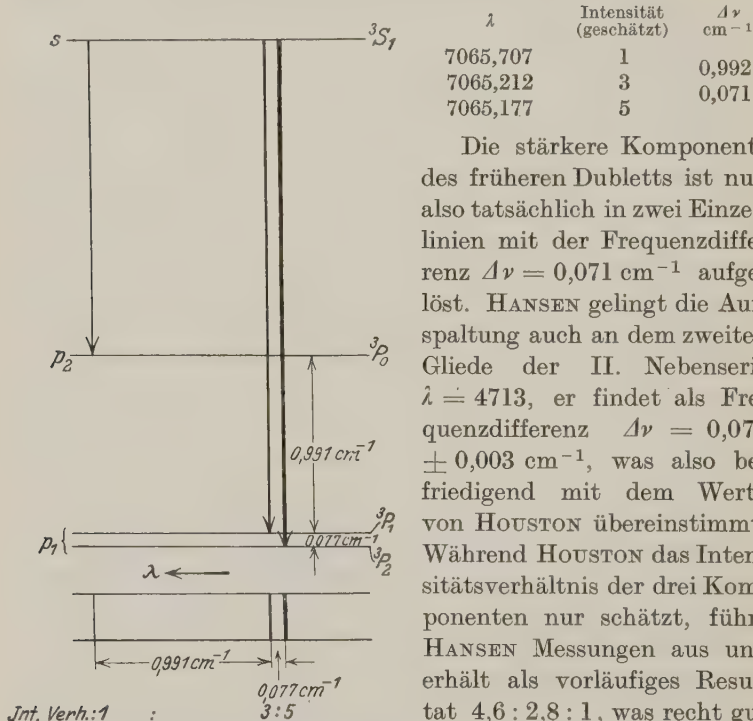


Fig. 21, I. Strukturbild und Niveauschema für die Linien der II. Nebenserie des Orthoheliumspektrums.

Die stärkere Komponente des früheren Dubletts ist nun also tatsächlich in zwei Einzellinien mit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 0,071 \text{ cm}^{-1}$ aufgelöst. HANSEN gelingt die Aufspaltung auch an dem zweiten Gliede der II. Nebenserie $\lambda = 4713$, er findet als Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 0,077 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}$, was also befriedigend mit dem Werte von HOUSTON übereinstimmt. Während HOUSTON das Intensitätsverhältnis der drei Komponenten nur schätzt, führt HANSEN Messungen aus und erhält als vorläufiges Resultat 4,6 : 2,8 : 1, was recht gut mit dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis 5 : 3 : 1 übereinstimmt. Danach kann man also behaupten, daß für die $2p$ -Terme die Tripletstruktur sichergestellt ist. Fig. 21, I gibt das Spektralbild und das zugehörige Niveauschema für die Linien der II. Nebenserie, wobei die Abstände der Linien und der p -Niveaus in dem richtigen Größenverhältnis wiedergegeben sind. Auf der linken Seite sind die älteren Paschenschen Symbole, rechts die Russell-Saundersschen Symbole vermerkt, die wir nach der Triplettauffassung den drei P -Termen zuordnen müssen. Wie man sieht, sind diese

Triplett-P-Terme verkehrt, d. h. das Niveau mit $j = 0$ liegt am höchsten, das mit $j = 2$ am tiefsten.

In der I. Nebenserie ist das erste Glied, die bekannte gelbe He-Linie $\lambda = 5876 \text{ \AA}$, sowohl von HOUSTON wie von HANSEN untersucht worden. Von beiden ist die stärkere, kurzwellige der beiden schon bekannten Einzelkomponenten nochmals wieder in zwei Komponenten aufgelöst worden. HOUSTON findet für die Wellenlängen der nunmehr vorhandenen drei Linien

λ	Intensität (geschätzt)	$\Delta\nu$ cm^{-1}
5875,963	1	
5875,643	3	0,928
5875,601	5	0,120

Die Frequenzdifferenzen, die sich ergeben, stimmen nicht genau mit den aus der II. Nebenserie erhaltenen Werten überein. Die Ursache hierfür kann nur in der *Aufspaltung der d-Terme* liegen. Diese müssen natürlich auch dreifach sein. HOUSTON schließt aus seinen Beobachtungen, daß die 3D -Terme „*partiell verkehrt*“ liegen, d. h. wenn wir die 3D -Terme durch die ihnen zukommenden j -Werte unterscheiden, so soll $^3D_1 < ^3D_3 < ^3D_2$ sein, wobei sich $^3D_3 - ^3D_1 = 0,02$ und $^3D_2 - ^3D_3 = 0,06 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Diese abnorme Lage der Terme ist wenig wahrscheinlich.

HANSEN kommt auf Grund von Intensitätsmessungen zu der Auffassung, daß auch die *D-Terme vollständig verkehrt* liegen, ebenso wie die *P-Terme*, und daß der Abstand der beiden tieferen *D-Terme* 3D_2 und 3D_3 wesentlich kleiner ist als der Abstand der beiden oberen Terme 3D_1 und 3D_2 . Diese Annahme illustriert Fig. 22, I. Wenn auch die von der dreifachen Aufspaltung der *D-Terme* herrührenden Einzelkomponenten getrennt zu beobachten wären, so müßten sich die sechs Komponenten des zusammengesetzten Triplets ergeben mit einer Lage und Intensität der Einzellinien, die aus dem unteren Spektrum ersichtlich ist. In diesem ist die Länge der Linien proportional den zahlenmäßig angegebenen Intensitäten. Aus der zu $\Delta\nu = 0,928 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Frequenzdifferenz der Linien mit den Intensitäten 24 und 54 folgt, daß die Differenz der Terme 3D_2 und 3D_1 gleich $0,063 \text{ cm}^{-1}$ sein muß. Wenn der 3D_3 -Term nun, wie HANSEN annimmt, ganz dicht unter dem 3D_2 -Term liegt, so fallen die beiden Komponenten mit Intensität 18 so eng mit der Hauptkomponente 100

zusammen, daß sie sich von dieser nicht trennen lassen. Da die Komponente mit Intensität 1,2 so schwach ist, daß sie sich der Beobachtung entzieht, ergibt sich ein Strukturbild von drei Linien mit dem Intensitätsverhältnis $100 + 2 \cdot 18 : 54 : 24 = 5 : 2 : 0,9$.

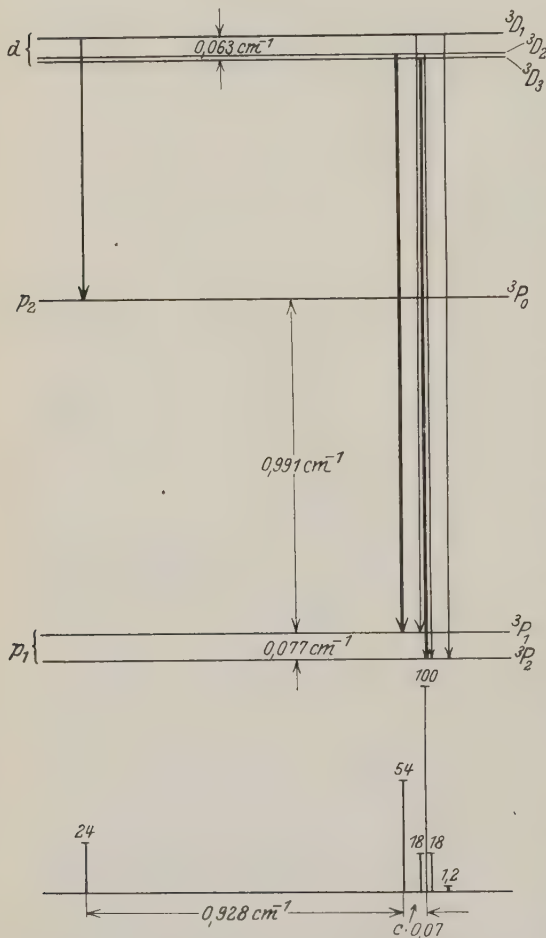


Fig. 22, I. Strukturbild und Niveauschema für das erste Glied ($\lambda = 5876$) der I. Nebenserie des Orthoheliumspektrums.

Dies Intensitätsverhältnis sollte also merklich von dem für die II. Nebenserie gültigen Verhältnis $5 : 3 : 1$ abweichen. Tatsächlich findet HANSEN, daß von den drei Linien im Strukturbilde der gelben Heliumlinie die mittlere sicher schwächer ist als die Hälfte der starken Linie. Dies Resultat ist nur zu verstehen, wenn man die Lage der *D*-Terme so annimmt wie in Fig. 22, I. Unverständlich bleibt dabei nur der von HOUSTON gemessene Frequenzabstand $\Delta\nu = 0,120 \text{ cm}^{-1}$ der beiden engbenachbarten Einzelkomponenten der gelben Linie. Nach HANSEN müßte derselbe etwa $0,07 \text{ cm}^{-1}$ sein. Der relativ

große Wert $0,120 \text{ cm}^{-1}$ führte HOUSTON eben zu der Annahme, daß die *D*-Terme partiell verkehrt sind, diese ist aber andererseits

mit dem von HANSEN gemessenen Intensitätsverhältnis unverträglich.

Verkehrte Lage und anomale Aufspaltung der P -Terme. Wenn auch nach den soeben mitgeteilten spektroskopischen Befunden kein Zweifel mehr an der Triplettstruktur des Orthoheliumspektrums und seiner Terme bestehen kann, so müssen wir doch auf zwei Eigentümlichkeiten nochmals besonders hinweisen. Die erste ist *die verkehrte Lage der p -Terme*, die zweite *das anomale Verhältnis der Aufspaltungen in den Triplettermen*. Wie wir später noch eingehend zeigen werden, ist normalerweise das Verhältnis $\Delta P_{21} : \Delta P_{10} = 2 : 1$. Es ist also, wie z. B. Fig. 16, I, S. 82 zeigt, im allgemeinen der Abstand der Terme mit $j = 2$ und $j = 1$ doppelt so groß wie der Abstand der Terme mit $j = 1$ und $j = 0$. Bei Helium dagegen liegen die Terme mit $j = 2$ und $j = 1$ ganz nahe beieinander und die mit $j = 1$ und $j = 0$ so weit auseinander, daß $\Delta P_{21} : \Delta P_{10} = 1 : 13$ ist.

So merkwürdig diese Verhältnisse sind, so ist es doch gerade das, was die *Berechnung der Terme nach der neuen Quantenmechanik fordert*. Wie HEISENBERG¹ gezeigt hat, ist die normale Lage der Terme und das Aufspaltungsverhältnis 2:1 nur im Grenzfalle großer Kernladungszahl zu erwarten, bei Helium dagegen verlangt die Theorie verkehrte Lage der Terme und ein Aufspaltungsverhältnis 1:9,5, das zwar nicht vollständig, aber doch der Größenordnung nach mit dem experimentell gefundenen Aufspaltungsverhältnis übereinstimmt. Auch die absoluten Werte der Aufspaltungen kommen bei einer nur als erste Näherung zu betrachtenden Rechnung in der richtigen Größenordnung heraus.

Das extrem ultraviolette He-Spektrum. Wenn wir noch einmal zu Fig. 75, II zurückkehren und diese im Hinblick auf die nun feststehende Tatsache, daß Par- und Orthohelium als Singulett-Triplettssystem aufzufassen sind, mit den entsprechenden Termssystemen der Erdalkalien vergleichen, so sehen wir, daß ein wesentlicher Unterschied diesen gegenüber darin besteht, daß der tiefste Term dieses He-Systems nicht ein Singulett- S -Term, sondern ein Triplett- s -Term ist. Hieraus erwächst die Frage, ob der $2s$ -Term wirklich dem Normalzustand des He-Atoms entspricht, wie man nach den bisher mitgeteilten Beobachtungstatsachen meinen könnte. Daß er es tatsächlich nicht ist, geht erstens

¹ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 499. 1926.

daraus hervor, daß die vom $2s$ -Term nach oben führenden Linien, wie z. B. $\lambda = 10830$, vom unangeregten He-Gas nicht absorbiert werden, sondern erst vom elektrisch angeregten, wie PASCHEN¹ gezeigt hat. Zweitens ergibt sich bei dieser Annahme folgende Diskrepanz: Berechnet man die dem $2s$ -Zustande entsprechende Ionisierungsspannung, so erhält man, wie die Skala auf der linken Seite der Fig. 75, II zeigt, $V = 4,74$ Volt. *Elektronenstoßversuche haben aber gezeigt, daß die Ionisierungsspannung des He-Atoms 24,6 Volt beträgt.* Diese Unstimmigkeiten finden ihre Erklärung in der zuerst aus den Elektronenstoßversuchen erschlossenen Annahme, daß es noch einen Term geben müsse, der etwa 20 Volt tiefer liegt als der Term $2s$. Dieser Term ist dann auch auf optischem Wege sichergestellt worden *durch die Entdeckung eines extrem ultravioletten He-Bogenspektrums*, die TH. LYMAN gelang. In Fig. 76, II und 77, II sind Spektrum und Niveauschema des He-Bogenspektrums nochmals gezeichnet in einem fünffach kleineren Frequenzmaßstabe unter Einschluß der extrem ultravioletten Linien, die sich aus diesen Untersuchungen ergeben haben. Wie man sieht, bilden diese Linien eine extrem ultraviolette Hauptserie des Parhelium, aus der sich als Grenzterm ein *Term* $1S = 198284 \text{ cm}^{-1}$ berechnet, dessen in Volt umgerechneter Wert genau übereinstimmt mit der aus den Elektronenstoßversuchen ermittelten Ionisierungsspannung. Wie Fig. 77, II zeigt, ist nun das *Niveauschema des He-Spektrums völlig analog zu den Niveaufiguren der Erdalkalispektren*. Ein gradueller Unterschied besteht nur insofern, als der tiefste $1S$ -Singuletterm wesentlich tiefer liegt, als man es normalerweise bei jenen Spektren antrifft.

Die Zustände $2S$ und $2s$ sind metastabil. Ein weiterer Unterschied liegt darin, daß die $2S$ - und $2s$ -Terme bei Helium tiefer liegen als die tiefsten $2P$ - bzw. $2p$ -Terme. Das hat zur Folge, daß von den *beiden Zuständen $2S$ und $2s$* aus keine Übergänge existieren, die unter Emission „erlaubter“ Linien zu dem Normalzustande $1S$ führen.

Diese Zustände $2S$ und $2s$ — und nicht wie bei den Erdalkalispektren die Zustände $2p_1$ und $2p_3$ — sind also bei Helium metastabil. Dabei ist der Grad der Metastabilität, den wir nach den Überlegungen des vorhergehenden Paragraphen durch die Lebensdauer

¹ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 145, S. 625. 1914; vgl. hierzu auch FRANCK u. JORDAN, Bd. III dieser Sammlung S. 117ff.

der betreffenden Zustände oder durch die Übergangswahrscheinlichkeit der von ihnen ausgehenden „verbotenen“ Linien $\nu = 1S - 2S$ und $\nu = 1S - 2s$ ausdrücken können, sicher für die beiden Zustände verschieden. Denn der Übergang von $2S$ nach $1S$ ist nur nach der gewöhnlichen Auswahlregel für l „verboten“, während dem Übergang von $2s$ nach $1S$ außerdem noch ein Übergang vom Triplett- zum Singulettssystem entspricht. In der Tat ist nun von LYMAN eine Linie bei $\lambda = 600,5 \text{ \AA}$ beobachtet worden, die er entsprechend der nahen Übereinstimmung mit der aus der Differenz der Terme $1S$ und $2S$ berechneten Wellenlänge $\lambda = 601,44 \text{ \AA}$ als „verbotene“ Linie $\nu = 1S - 2S$ (s. Fig. 77, II) deutete. Indessen hat SOMMER¹ gezeigt, daß es sich bei dieser Linie wahrscheinlich nicht um eine Atomlinie, sondern um eine Bande des He-Bandenspektrums handelt. Immerhin wäre es aber möglich, daß die Atomlinie doch vorhanden ist, aber von der mit ihr zusammenfallenden Bande verdeckt wird. Dagegen hat man nie auch nur Spuren gefunden von einer Linie, die dem „verbotenen“ Übergange von $2s$ nach $1S$ entsprechen würde. Daß der Zustand $2s$ eine besonders lange Lebensdauer hat, geht aus vielen Versuchen hervor, die zur Prüfung dieser Frage angestellt worden sind. Es ist der Zustand, für den von FRANCK, KNIPPING und REICHE der Begriff der Metastabilität geprägt wurde. Auf die besondere Rolle, die dieser Zustand bei der Deutung der Elektronenstoßversuche gespielt hat, hier näher einzugehen, erübrigt sich, da diese Fragen ausführlich bei FRANCK und JORDAN, Bd. III dieser Sammlung, S. 117ff. behandelt sind.

Kombinationslinien zwischen Ortho- und Parheliumtermen. In Analogie zu den Erdalkalispektren sollten wir erwarten, daß auch im Heliumspektrum Kombinationslinien zwischen Ortho- und Parheliumtermen auftreten. Solche sind zwischen den höheren Termen nie beobachtet worden, dagegen hat LYMAN im extremen Ultraviolett bei $\lambda = 591,5 \text{ \AA}$ eine Linie gefunden und als $1S - 2p$ gedeutet. Wenn wir bedenken, daß die p -Termen tatsächlich dreifach sind, so kann kein Zweifel bestehen, daß wir diese Linie als die Kombinationslinie $\nu = 1^1S_0 - 2^3P_1$ aufzufassen haben, die als stärkste aller derartigen Linien stets in den Erdalkalispektren beobachtet wird. Das Fehlen weiterer Kombinationslinien ist kein

¹ L. A. SOMMER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 213, 1927.

Widerspruch gegen die Auffassung des He-Spektrums als Singulett-Triplettsystem. Denn die Spektren der Erdalkalien zeigen schon, daß die Interkombinationslinien um so schwächer herauskommen, je niedriger die Atomnummer des betreffenden Elementes ist. Schon bei Magnesium ist außer der Linie $1\ ^1S_0 - 2\ ^3P_1$ keine Kombinationslinie zwischen Singulett- und Triplettsystem bekannt. Die theoretische Deutung dieser Erscheinung auf Grund der Quantenmechanik findet man in Arbeiten von HEISENBERG¹.

„Verbotene“ Serien im elektrischen Felde. Zum Schluß unserer Ausführungen über das He-Spektrum möchten wir noch auf Fig. 78, II hinweisen. Bei dieser haben wir in das Niveauschema der He-Terme Linien eingezeichnet, die nach der *Auswahlregel* für k (bzw. l) „verboten“ sind, deren Auftreten aber zugleich mit einer der Feldstärke entsprechenden Verschiebung oder Aufspaltung insbesondere von STARK² und seinen Mitarbeitern im elektrischen Felde beobachtet wurde. Diese Linien lassen sich, wie die Figur zeigt, in Serien zusammenfassen, denen folgende Termsymbole entsprechen:

	Parhelium	Orthohelium	Bezeichnung
1)	$\nu = 2S - mS$	$\nu = 2s - ms$	Scharfe Hauptserie
2)	$\nu = 2P - mP$	$\nu = 2p - mp$	Fast scharfe (III.) Nebenserie
3)	$\nu = 2S - mD$	$\nu = 2s - md$	Diffuse Hauptserie.

Die angegebenen Bezeichnungen der Serien stammen von STARK, haben aber wohl keine allgemeine Anerkennung gefunden. Wie man sieht, entsprechen die beiden Serien 1) und 2) *Übergängen, für die Δk (bzw. Δl) = 0*, die Serien 3) *Übergängen, für die Δk (bzw. Δl) = 2* ist.

Das Auftreten dieser Linien, die ähnlich, wenn auch nicht in solcher Vollständigkeit, bei anderen Spektren beobachtet sind, beweist, daß durch die *Einwirkung elektrischer Felder* auf die Atome die *Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge, die der Auswahlregel für k (bzw. l) widersprechen, erheblich vergrößert* wird. Dies ist durchaus im Einklange mit der Theorie. Wie HANSEN,

¹ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 411. 1926; Bd. 39, S. 499. 1926.

² Zusammenfassende Literaturangaben siehe in dem Artikel von STARK, Handbuch der Experimentalphysik Bd. 21, S. 463ff.

TAKAMINE und WERNER¹ am Hg-Spektrum gezeigt haben, treten Übergänge, für die Δk (bzw. Δl) = 2, 3, 4 usw. ist, bei um so kleineren Feldstärken auf, je höher die Laufzahl des Seriengliedes ist. Der ganze Komplex der im elektrischen Felde auftretenden „verbotenen“ Linien, also z. B. die Linien $2p - mp$, $2p - md$, $2p - mf$, $2p - mg$, $2p - mh$, ergibt dann für ein bestimmtes m Bilder, die den Starkeffektbildern der Wasserstofflinien ähnlich sind.

Analoge Beobachtungen sind an den höheren Gliedern der Haupt- und Nebenserien des Heliums neuerdings von PASCHEN² gemacht worden, der bei seinen Versuchen eine Hohlkathode benutzte und in den leuchtenden Schichten, in denen starke elektrische Felder vorhanden waren, nicht nur die den Starkschen „verbotenen“ Serien entsprechenden Linien, sondern auch solche finden konnte, die Übergängen Δk (bzw. Δl) = 3, 4, 5 entsprechen.

Wir möchten nochmals darauf hinweisen, daß die hier erwähnten „verbotenen“ Linien sich ganz anders verhalten als die „verbotenen“ Linien $\lambda = 2269,80$ und $2655,58$ des Hg-Spektrums, die von den metastabilen Zuständen $2p_1$ und $2p_3$ ausgehen und einer Durchbrechung der Auswahlregel für j entsprechen. Während nämlich für diese die Übergangswahrscheinlichkeiten durch elektrische Felder anscheinend wenig oder vielleicht gar nicht beeinflußt werden, haben wir bei den von STARK und PASCHEN gefundenen „verbotenen“ He-Linien gerade den Fall vor uns, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten durch elektrische Felder so stark beeinflußt werden, daß die Intensitäten dieser Linien in starken elektrischen Feldern denen der normalen Linien vergleichbar werden.

Das Funkenspektrum des Li. Eine wichtige Ergänzung des Materials über Spektren mit zwei Elektronen bildet das Li II-Spektrum, dessen Beobachtung und Analyse neuerdings H. SCHÜLLER und S. WERNER gelungen ist. Auch hier ergeben sich zwei *Seriensysteme*, die in Analogie zum Helium als *Parlithium-* und *Ortholithiumspektrum* bezeichnet werden. Fig. 79, II stellt das Niveauschema des Li II von den zweiquantigen Bahnen an dar. Das in Analogie zum Lymanschen He-Spektrum zu erwartende extrem ultraviolette Spektrum und damit der $1S$ -Term sind bis-

¹ H. M. HANSEN, T. TAKAMINE, S. WERNER, Danske Vidensk. Selsk. V, 3; vgl. hierzu auch die gleichartigen Beobachtungen bei Zn von H. SCHÜLLER, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 336. 1925.

² F. PASCHEN, Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Bd. 16, S. 135. 1926.

her noch nicht bekannt. Die Lage der Terme ist, wie der Vergleich mit Fig. 75, II zeigt, (abgesehen von dem Faktor 4) bei beiden Spektren fast dieselbe. Schon aus dieser sehr weitgehenden Analogie mit He I läßt sich entscheiden, welche Terme zum Ortho- und welche zum Parolithium gehören. Natürlich ist zu erwarten, daß die p -, d - und f -Terme des Ortholithiums dreifach sind. Andeutungen dafür, daß das tatsächlich der Fall ist, ergeben sich aus Feinstrukturbeobachtungen von H. SCHÜLER¹ an einigen Li II-Linien, insbesondere der Linie $\lambda = 5484,7 \text{ \AA}$ $2s - 2p$. Deren *Feinstruktur* ist allerdings *wesentlich komplizierter*, als einer einfachen Tripletstruktur der $2p$ -Terme entsprechen würde. SCHÜLER hat im ganzen 14 Komponenten gefunden. Man muß annehmen, daß mindestens zwei Effekte (ev. als zweites Isotopie und Kernstruktur) in ihrem Zusammenwirken das beobachtete Bild erzeugen. Faßt man aber die einzelnen Komponenten in Gruppen zusammen, so ergibt sich doch deutlich eine *Tripletstruktur der Linie 5485*, nur mit der Besonderheit, daß die stärkste

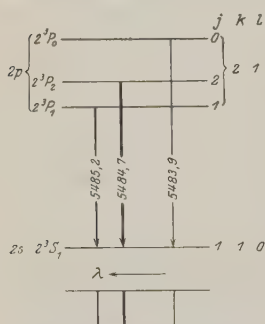


Fig. 23, I. Strukturbild und Niveauschema für die Li II-Linie $\lambda = 5485$.

Komponente in der Mitte, die nächststärkere auf der langwelligen, die schwächste auf der kurzwelligen Seite liegt.

Die $2p$ -Terme sind partiell verkehrt. Das bedeutet, daß die $2p$ -Terme „partiell verkehrt“ liegen, d. h. der Term mit dem Werte $j = 2$ liegt in der Mitte, der Term mit $j = 1$ liegt darunter, der mit $j = 0$ darüber, so wie es Fig. 23, I zeigt.

So merkwürdig diese Lage der Terme zunächst erscheint, so entspricht sie doch wieder gerade dem, was man nach der schon erwähnten Theorie von HEISENBERG² erwarten sollte. Das Li^+ stellt einen Zwischenfall dar zwischen He, bei dem die Terme, wie wir gesehen haben, völlig verkehrt liegen, und dem Falle der Atome hoher Kernladungszahl, bei denen sich die normale Lage der Terme einstellt³. Nach HEISENBERG sollte für den $2p$ -

¹ H. SCHÜLER, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 292. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 487. 1927.

² W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 499. 1926.

³ Vgl. hierzu auch F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, S. 136 u. 137.

Term von Li^+ das Aufspaltungsverhältnis $\Delta P_{12} : \Delta P_{20} = 2 : 3$ sein, während sich aus den Beobachtungen von SCHÜLER, wenn man die stärksten Linien der drei Gruppen herausgreift, $2 : 3,6$ ergibt, was als befriedigende Übereinstimmung betrachtet werden muß. Auch die in erster Näherung berechneten Absolutwerte der Aufspaltungen stimmen mit den Beobachtungen der Größenordnung nach überein.

Die Berechnung der He- und Li^+ -Terme nach der Quantenmechanik. Aber nicht nur von diesen Feinheiten der Struktur der Terme vermag die moderne Quantenmechanik Rechenschaft zu geben, sondern die auf dieser Grundlage basierenden Rechnungen ergeben auch innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, mit denen dieselben bisher durchgeführt sind, richtige Werte für die absoluten Werte der Terme sowohl bei He wie bei Li^+ . Die P -, D - und F -Terme beider Spektren weichen, wie Fig. 75, II und 79, II erkennen lassen, nur wenig von den Wasserstofftermen ab. HEISENBERG¹ konnte die *kleinen Rydbergkorrekturen dieser Terme in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen*. Für die wasserstoffunähnlichen s -Terme gestaltet sich die Rechnung noch wesentlich komplizierter. Auch diese sind wenigstens in erster Näherung (für die Kernladungszahl $Z = \infty$) von UNSÖLD² berechnet worden, wobei sich befriedigende Werte ergeben. Für den $1S$ -Term von He ergibt diese erste Näherung nach UNSÖLD in Volt umgerechnet eine *Ionisierungsspannung* von 20,3 Volt, ein Wert, der zwar schon die Größenordnung des wahren Wertes $V = 24,47$ Volt erreicht, aber doch noch erheblich von demselben abweicht. Weitere Näherungen sind von G. W. KELLNER³ nach der Ritzschen Methode berechnet worden. Als vierte Näherung erhält KELLNER den Wert $V = 23,75$ Volt, der dem wahren Wert schon sehr nahekommt. Schließlich hat SLATER⁴ aus seinen Rechnungen $V = 24,35$ Volt erhalten, ein Wert, der von dem wahren nur noch um 0,5% abweicht. Diese Ergebnisse bedeuten einen Triumph der neuen Quantenmechanik, denn es ergeben sich hier richtige Werte in einem Falle, in dem die alte Quantentheorie bekanntlich völlig versagte.

¹ W. HEISENBERG, l. c. S. 120.

² A. UNSÖLD, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 355. 1927.

³ G. W. KELLNER, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 91. 1927.

⁴ J. C. SLATER, Proc. Nat. Acad. Bd. 13, S. 423. 1927.

Fünftes Kapitel.

Die Spektren der Atome und Ionen mit drei Valenzelektronen.

Wir wenden uns zur Besprechung der Bogenspektren, die wir bei den Elementen der dritten Vertikalreihe des periodischen Systems vorfinden. Es sind dies *die Elemente B, Al, Ga, In, Tl*. Die Elemente Sc, Y, La, die an der dritten Stelle in den langen Horizontalreihen stehen, wollen wir auslassen, weil bei ihren Bogenspektren Besonderheiten auftreten, deren Besprechung über den Rahmen dieses Buches hinausgeht. Wir werden am Schlusse dieses Buches nochmals kurz auf diese Spektren hinweisen.

Die Bogenspektren von B, Al, Ga, In und Tl. Die *Bogenspektren* der genannten Elemente zeigen ausgesprochenen *Dublettcharakter*. Die Analyse in ein System von Haupt-, Neben- und (teilweise) Bergmannserien ist bei Al, Ga, In und Tl schon seit längerer Zeit gelungen, bei Bor sind erst ganz neuerdings die Anfänge hierzu von BOWEN¹ gegeben worden. In den Fig. 83, 88, 91 und 94, II sind die Spektren von Al, Ga, In und Tl in ihrer Serienauflösung dargestellt. Wir haben wieder *in den Hauptserien und II. Nebenserien die reinen Dubletts* und *in den I. Nebenserien die zusammengesetzten Dubletts* genau wie bei den Alkalien. Gegenüber diesen besteht aber der wesentliche Unterschied darin, daß die *ersten Glieder der Hauptserien* im *Ultraroten* liegen und diese Serien gegen eine *Grenze* konvergieren, die wesentlich *langwelliger* ist als die der beiden Nebenserien. Diese Verhältnisse sind also ganz ähnlich, wie wir sie bei den Tripletts der Erdalkalien kennengelernt haben, und es kann kein Zweifel bestehen, daß die Ursache dieselbe ist wie dort. *Es fehlt in der s-Termfolge der tiefste Term*, der bei den Alkalien dem Normalzustande entspricht. Die Hauptserie, die bei den Erden auftritt, entspricht den höheren Hauptserien, die bei den Alkalien den *2s-Term* als Grenze haben.

Die Niveauschemata. Die Verhältnisse, die dadurch entstehen, werden noch deutlicher, wenn wir die entsprechenden Niveau-

¹ I. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 29, S. 231. 1927.

figuren 84, 89, 92 und 95, II betrachten. Wir erkennen deutlich die tiefe Lage der $2p$ -Terme, die den Endzustand für die Emission der beiden Nebenserien bilden.

Die Nebenserien sind Absorptionsserien. Daß tatsächlich $2p_2$, der tiefere dieser beiden Terme, auch der tiefste des ganzen Spektrums ist und damit *den Normalzustand der Erdmetallatome* darstellt, geht zweifelsfrei aus Absorptionsversuchen¹ hervor. *Dampf dieser Metalle* von so niedriger Temperatur, daß gerade der zum Nachweis einer Absorption erforderliche Dampfdruck in einem abgeschlossenen Gefäß erreicht wird, *absorbiert die Linien der beiden Nebenserien*, die von $2p_2$ nach ms und md_2 führen, besonders stark natürlich die ersten Glieder dieser Serien, bei Tl also z. B. die Linien $\lambda = 3775,72$ und $\lambda = 2767,87$. Bei etwas höheren Temperaturen, wenn schon genügend Atome durch die kinetische Energie der Temperaturbewegung in die etwas höherliegenden Zustände $2p_1$ gebracht sind, treten auch die von diesen Niveaus nach ms und md_{12} führenden Linien in Absorption auf. Bei Tl sind dann insbesondere die Linie $\lambda = 5350,46$ und das Dublett $\lambda = 3519,24$ und $\lambda = 3529,43$ zu beobachten. Bei den Erdmetallen sind also die *Nebenserien die Absorptionsserien* im Gegensatz zu den Alkalien und Erdalkalien, wo den Hauptserien diese Eigenschaft zukommt.

Der tiefste s -Term, seiner Lage entsprechend in unseren Figuren mit $2s$ bezeichnet, liegt wesentlich höher als die tiefsten p -Terme. Die Hauptserienlinien entstehen durch Übergänge von den höheren p -Termen nach $2s$ und können daher bei niedrigen Temperaturen des Dampfes niemals in Absorption beobachtet werden. Die Bergmannserien verhalten sich ganz normal. Eine Aufspaltung der f -Terme ist nicht beobachtet, aber bei Verfeinerung der Beobachtungsmethoden sicher zu erwarten.

Die Aufspaltung der Dubletterme. *Die Aufspaltung der Dublettterme wächst* wieder, wie wir es schon als allgemeine Regel sowohl bei den Alkalien und Erdalkalien kennengelernt haben, *mit wachsender Atomnummer*. Besonders deutlich ist das aus den Figuren bei den $2p_i$ -Termen zu erkennen, die bei Aluminium so nahe beieinander liegen, daß ihr Höhenunterschied in der graphischen Darstellung kaum zu erkennen ist, bei Tl aber so weit getrennt sind, daß Linien, die in Emission Übergängen vom gleichen Anfangszustande z. B. von $2s$ nach $2p_1$ und $2p_2$ entsprechen, in

¹ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 218. 1922.

ganz verschiedene Spektralbereiche fallen, wie z. B. die bekannte grüne Tl-Linie $\lambda = 5350$ und die an der Grenze des sichtbaren Spektralgebietes liegende Linie $\lambda = 3776$. Das Gesetz, das diesem Anwachsen der Aufspaltung zugrunde liegt, werden wir erst später besprechen.

Die Funkspektren erdmetallähnlicher Ionen. Auch von den Funkspektren, die den Bogenspektren der Erdmetalle analog sind, ist in neuerer Zeit eine größere Zahl analysiert worden. Es ergibt sich in allen bisher bekannten Fällen die zu erwartende *Dublettstruktur* dieser Spektren mit tiefen $2p_i$ -Termen. Fig. 81, II gibt das Niveauschema des Kohle II-Spektrums, das von FOWLER sehr vollständig entwirrt wurde. Die Wellenlängen der extrem ultravioletten Linien sind von BOWEN neuerdings genauer gemessen worden. Fig. 82, II gibt die entsprechende Figur für N III nach BOWEN. Auch von O IV sind die wichtigsten Linien bekannt, doch lassen sich die Termwerte noch nicht genau angeben, so daß von einer graphischen Darstellung abgesehen wurde. Die Fig. 85, 86 und 87, II geben die Niveauschemata der Al-ähnlichen Spektren Si II, P III und S IV. Von den den höheren Erden ähnlichen Funkspektren sind bisher nur Ge II, Sn II und Pb II bekannt, die wir in Fig. 90, 93 und 96, II darstellen. Bei dem Pb II-Spektrum ist besonders bemerkenswert, daß sowohl die *d*- wie die *f*-Terme *verkehrt sind*, was weder bei Tl I noch bei den anderen analogen Funkspektren der Fall ist. Bei allen diesen Spektren sind außer den Termen des normalen Dublettsystems ähnlich wie bei Cu und Au noch einige anomale Terme eingezeichnet (in den Figuren mit bS , bD oder x bezeichnet), die insbesondere in ihrer Kombination mit den Grundtermen zum Auftreten starker Linien Veranlassung geben. Außer den eingezeichneten Termen sind noch einige andere bekannt, die wir aber nicht eingetragen haben, um die Figuren nicht zu überlasten. Auf diese anomalen Terme werden wir später noch zurückkommen.

Die modellmäßige Deutung der Dublettstruktur bei drei Valenzelektronen. Fragen wir nach der modellmäßigen Deutung für die Entstehung der Dublettspektren in den eben besprochenen Fällen, so müssen wir folgendes bedenken. Die stationären Zustände des Bogenspektrums der Erdmetalle entstehen dadurch, daß sich an das erdalkaliähnliche, einfach positiv geladene Ion mit zwei *s*-Elektronen ein neues drittes anlagert. Der Zustand, in dem sich dabei

das Ion befindet, ist charakterisiert durch den tiefsten Term des Funkenspektrums, und dies ist der $1\ ^1S_0$ -Term des Singulett-systems. Der Wert $j = 0$ dieses Termes sagt aus, daß *das Ion in diesem Zustande kein Impulsmoment besitzt*. Die beiden Valenzelektronen der Erdalkalien wie auch der erdalkaliähnlichen Ionen bilden eine abgeschlossene, impulslose Untergruppe im Sinne von BOHR und STONER. Wenn sich an eine solche abgeschlossene Schale ein neues Elektron anlagert, so haben wir die *Vielfachheit der Terme* zu erwarten, die *einem einzigen Elektron* zukommt, und das ist, wie wir bei den wasserstoffähnlichen und den Alkalispektren ausführlich erörtert haben, die *Dublettstruktur*. Wir verstehen also aus dieser Überlegung ohne weiteres, weswegen die Bogenspektren der Erdmetalle Dublettspektren sind.

Das Paulische Prinzip. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen und den Alkalispektren besteht, wie wir gesehen haben, darin, daß der tiefste Term nicht ein s -Term, sondern ein p -Term ist. Das bedeutet, daß im Normalzustande *das dritte Elektron* nicht in einer Bahn mit der azimuthalen Quantenzahl $k = 1$ bzw. $l = 0$, sondern *mit $k = 2$ bzw. $l = 1$ gebunden* wird. Diese spektroskopisch sicher festgestellte Tatsache ist von prinzipieller Bedeutung. Sie findet ihre Erklärung auf Grund eines fundamentalen Gesetzes, das wir W. PAULI¹ verdanken. Dies *Paulische Prinzip*, das natürlich in seinen Anwendungen nicht auf den gerade vorliegenden Fall beschränkt ist, sondern ganz allgemein die Erklärung gibt für viele Erscheinungen der Atomphysik, wollen wir hier zwar nicht in seiner tieferen Begründung ableiten², aber doch in einer für die zu besprechenden Fälle genügenden Form darstellen. Nach unseren bisherigen Angaben ist *jedes Elektron* durch die Angabe der *drei Quantenzahlen n , l und j* oder das Symbol $n_{l,j}$ hinsichtlich seiner Bindung an ein Atom charakterisiert. Diese *drei Quantenzahlen genügen* aber, wie sich insbesondere aus der Theorie des Zeemaneffektes ergibt, zur eindeutigen Festlegung des Bindungszustandes noch *nicht*, sondern hierzu ist noch die Angabe einer *vierten Quantenzahl m* erforderlich, die die *Orientierung der durch j gegebenen Impulsachse relativ zu einem äußeren Felde* z. B. einem Magnetfelde bestimmt. m ist die Komponente von j in Richtung des Feldes, und es ist daher $|m| \leq j$. Die mög-

¹ W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

² Vgl. hierzu F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, § 25.

lichen Werte von m sind $j, j-1, j-2, \dots, -(j-2), -(j-1), -j$. Ihre Anzahl ist also $2j+1$.

Das Paulische Prinzip sagt aus: *In einem Atom können niemals zwei — geschweige denn noch mehr — Elektronen gebunden sein, die dieselben Werte sämtlicher vier Quantenzahlen n, l, j und m haben.* Jedes Elektron ist also sozusagen ein Individuum und unterscheidet sich in dem Wert mindestens einer Quantenzahl von allen anderen, die sonst noch an denselben Kern gebunden sind.

Durch dieses Prinzip wird, wie man ohne weiteres einsieht, auch die *Zahl der Elektronen*, die dieselben Werte von drei, zwei oder einer Quantenzahl haben, *beschränkt*. Die *Zahl der Elektronen*, denen *dieselben Werte n, l und j* (also dasselbe Symbol $n_{l,j}$) zukommen, ist offensichtlich gleich der Zahl der bei gegebenem j möglichen Werte von m also *gleich $2j+1$* . Diese Einteilung der Elektronen entspricht den Untergruppen von STONER¹ und MAIN SMITH².

Äquivalente Elektronen. Elektronen, die hinsichtlich ihrer Bindung an einem Atomkern durch *dasselbe Symbol n_l* charakterisiert sind, bezeichnen wir nach PAULI als „*äquivalente Elektronen*“. Die *Maximalzahl äquivalenter Elektronen* ist gleich der Summe der $n_{l,j}$ -Elektronen, die sich für die beiden möglichen Werte $j=l+1/2$ und $j=l-1/2$ ergeben. Es ist also diese Zahl gleich

$$2(l+1/2)+1+2(l-1/2)+1=2(2l+1).$$

Fragen wir schließlich nach der *Maximalzahl der Elektronen mit einem bestimmten n* , so ist diese gleich der Summe der äquivalenten Elektronen für die bei einem bestimmten n möglichen Werte von l , also gleich

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \quad \square$$

Wir kehren nun zu dem bei den Erdmetallen vorliegenden Fall zurück. Aus den eben gegebenen Regeln folgt, daß die *Maximalzahl äquivalenter s -Elektronen* (also $l=0$) *gleich 2 ist*. Bei den Erdalkalien und den erdalkaliähnlichen Ionen sind die beiden äußeren Valenzelektronen in s -Bahnen mit $l=0$ und gleichem n gebunden. *Ein weiteres s -Elektron* mit $l=0$ und demselben Werte

¹ E. C. STONER, Phil. Mag. (6) 48, S. 719. 1924.

² J. D. MAIN SMITH, Journ. Chem. Ind. 43, S. 323. 1924.

von n kann sich also an das erdalkaliähnliche Ion der Erdmetalle nicht mehr anlagern, wohl aber ein Elektron mit demselben n und dem Werte $l = 1$. Das ergibt aber gerade einen p -Term, wie wir ihn bei den Erdmetallen als tiefsten Term tatsächlich vorfinden. Sobald das n des dritten Elektrons größer ist als das n der beiden ersten Elektronen, kann es sich auch in Bahnen mit $l = 0$ anlagern, da es dann den beiden ersten nicht mehr äquivalent ist, und so zur Entstehung von s -Termen Veranlassung geben. Dabei erwarten wir also, daß die s -Terme mit einer um eine Einheit höheren Hauptquantenzahl beginnen als die p -Terme. In der üblichen Bezeichnung mit empirischen Laufzahlen kommt das allerdings nicht zum Ausdruck, da sowohl der tiefste p -Term wie auch der tiefste s -Term die Laufzahl 2 hat. Nach der eben angestellten Überlegung kann aber kein Zweifel bestehen, daß bei Zuordnung der richtigen Hauptquantenzahlen der $2s$ -Term einen um eine Einheit höheren Wert bekommt als die $2p$ -Terme.

Sechstes Kapitel.

Die wahren Hauptquantenzahlen „ n “ und ihr Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente.

Die zuletzt angestellten Überlegungen führen uns von selbst auf die Aufgabe, die *Laufzahlen*, die wir in den bisherigen Figuren verwendet haben, durch die *richtigen Hauptquantenzahlen* zu ersetzen. Wir wollen die Überlegungen, die hierzu führen, nicht ausführlich auseinandersetzen und die Resultate nicht theoretisch begründen, sondern nur soviel sagen, wie zur Erklärung der Termfiguren, die wir zur Darstellung der bestehenden Gesetzmäßigkeiten gezeichnet haben, erforderlich ist.

Die Anordnung der Termfiguren. Diese Figuren 98, II bis 117, II sind nach dem Vorbild von N. BOHR¹ so angeordnet, daß wieder wie bei den bisherigen Figuren die Werte der Terme, die zu einer Termfolge gehören, auf vertikalen Geraden übereinander durch kleine

¹ N. BOHR, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 286. 1923.

Kreise angedeutet sind. Dabei haben wir uns aber auf S -, P -, D - und F -Terme beschränkt und Terme mit höherem l , auch wo sie bekannt sind, weggelassen, da diese doch immer innerhalb der Genauigkeit der Zeichnung den Wasserstofftermen gleich sind und über die Zuordnung ihrer Hauptquantenzahlen kein Zweifel bestehen kann. Über jeder solchen Skala steht das Symbol der betreffenden Terme nach RUSSELL und SAUNDERS mit daruntergesetzten Werten der Quantenzahlen j . Die Reihenfolge der Skalen bezüglich j ist hier so gewählt, daß die j -Werte von links nach rechts wachsen, so daß z. B. bei den Dublettspektren, regelrechte Terme vorausgesetzt, die tieferen Terme eines Dubletts mit dem kleineren Werte von j links stehen. Übergänge zwischen den Termen sind nicht eingezeichnet, und dadurch gewinnen wir die Möglichkeit, *Reihen analoger Spektren in einer Figur zu vereinigen*. An der linken Seite der Figuren findet sich eine Frequenzskala, die für die Bogenspektren I die richtigen, für die Funkenspektren die durch Z_a^2 dividierten Termwerte gibt, an der rechten Seite *eine Skala der effektiven Quantenzahlen*. Die den einzelnen Werten von n^* entsprechenden Horizontalniveaus sind als gestrichelte Linien eingezeichnet (wobei die ganzzahligen Werten $n^* = n$ entsprechenden Geraden besonders hervorgehoben sind), so daß man für jeden Term den ungefähren Wert der effektiven Quantenzahl ablesen kann. Die neben den kleinen Kreisen angegebenen ganzen Zahlen sind die *wahren Hauptquantenzahlen*.

Das Prinzip für die Zuordnung der n -Werte. Über die Prinzipien der Zuordnung dieser Hauptquantenzahlen wollen wir folgende Bemerkungen machen: Nach PAULIS Prinzip können in einem Atom nicht beliebig viele Elektronen einer bestimmten Hauptquantenzahl n gebunden werden, sondern maximal für ein

bestimmtes n nur, wie wir schon gezeigt haben,

$$Z_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2.$$

Indem wir die Summe, den einzelnen l -Werten entsprechend, auch in ihrer

Tabelle 8.

$n \backslash l$	0	1	2	3	4	Z_n
1	2				=	2
2	2 + 6				=	8
3	2 + 6 + 10				=	18
4	2 + 6 + 10 + 14				=	32
5	2 + 6 + 10 + 14 + 18				=	50

Zusammensetzung aus Einzelsummanden angeben, erhalten wir die maximalen Besetzungszahlen der Tabelle 8.

Wenn wir *das periodische System der Elemente* betrachten, das wir in Fig. 97, II in der Form dargestellt haben, die von J. THOMSEN herrührt und nach BOHR besonders geeignet ist, die hier in Frage stehenden Gesetzmäßigkeiten zu illustrieren, so sehen wir, daß die Zahlen Z_n der Tabelle 8 für $n = 1$ und $n = 2$ genau übereinstimmen mit der Zahl der Elemente, die in den beiden ersten Horizontalreihen des periodischen Systems vorhanden sind. Wenn dies auch für die höheren Werte von n nicht mehr genau gilt aus Gründen, die wir sogleich kennenlernen werden, so liegt es doch nahe anzunehmen, daß in großen Zügen *die Horizontalreihen des periodischen Systems eine Folge bilden entsprechend den von Periode zu Periode um je eine Einheit wachsenden Hauptquantenzahlen n der Elektronen*, die in den einzelnen Perioden neu hinzukommen. Betrachten wir zunächst nur die *Normalzustände* der Atome, bei denen also das zuletzt hinzugekommene Elektron in der Bahn mit dem kleinstmöglichen Wert von n gebunden ist, so haben wir zu erwarten, daß *das n dieses Elektrons für die erste Periode $n = 1$, für die zweite Periode $n = 2$, für die dritte Periode $n = 3$ ist usw.*, wobei allerdings bei den höheren Perioden Abweichungen zu erwarten sind, die eben mit den Besonderheiten des periodischen Systems zusammenhängen.

Bei der Frage nach der Zuordnung der Hauptquantenzahlen zu den *höheren Termen*, unter denen die tiefsten Terme der Folgen mit verschiedenem l besonders wichtig sind, haben wir zu beachten, daß für einen Term mit der Nebenquantenzahl l wegen der Bedingung $l + 1 \leq n$ der kleinste mögliche Wert von n gleich $l + 1$, für p -Terme also gleich 2, für d -Terme gleich 3, für f -Terme gleich 4 usw. ist. Weiterhin werden wir auch hier die strenge Gültigkeit des Paulischen Prinzips voraussetzen und jedem *tiefsten Term einer beliebigen Termfolge die kleinste Hauptquantenzahl zuordnen, die nach dem Satz über die Maximalzahl äquivalenter Elektronen in einem Atom noch verfügbar ist*. Wenn also z. B. in einem Atom bereits 10 Elektronen in $3d$ -Bahnen ($n = 3$, $l = 2$) gebunden sind, so kann ein neu hinzukommendes Elektron, wenn es auch in einer d -Bahn gebunden wird, nicht mehr die Hauptquantenzahl $n = 3$ haben, sondern es muß $n = 4$ sein. Nachdem wir so die Zuordnung der n -Werte zu den tiefsten Termen der einzelnen Folgen gewonnen haben, ist es selbstverständlich, daß bei den *höheren Termen die Hauptquanten-*

zahlen von Term zu Term um eine Einheit zunehmen. Befolgen wir die soeben gegebenen Regeln, so kommen wir wenigstens für die Terme der Spektren, die in diesem Buche behandelt sind, zu einer eindeutigen Zuordnung der Hauptquantenzahlen.

Die Ursachen für die Abweichung der Terme vom Wasserstoffterm mit gleichem n . Ehe wir diese Zuordnung im einzelnen darlegen, wollen wir noch eine allgemeine Bemerkung über die Größe der Terme vorausschicken. Es seien die richtigen Hauptquantenzahlen n gefunden. Vergleichen wir die tatsächlichen Termwerte mit dem Werte $\frac{R Z_a^2}{n^2}$, den wir in einem reinen Coulombschen Kraftfelde der punktförmig gedachten Ladung $e \cdot Z_a$ bei der Hauptquantenzahl n zu erwarten haben, oder *vergleichen wir*, was auf dasselbe hinauskommt, *die wahren Quantenzahlen n mit den effektiven Quantenzahlen n^** , so stoßen wir auf mehr oder weniger große Abweichungen. Diese sind generell darauf zurückzuführen, daß es eben nicht berechtigt ist, den Atomrumpf als eine punktförmige Ladung $e \cdot Z_a$ zu betrachten.

Der Einfluß der räumlichen Verteilung der übrigen Elektronen macht sich besonders stark bemerkbar, wenn *die Bahn des äußeren Elektrons in das Innere des Atomrumpfes eindringt*, wenn es sich also um sog. „*Tauchbahnen*“ im Sinne von BOHR und SCHRÖDINGER handelt. Ein zweiter Umstand, der die Stärke der Bindung auch bei Bahnen, die nicht eintauchen, beeinflusst, ist der, daß *das äußere Elektron polarisierend auf den Atomrumpf einwirkt, und daß das so erzeugte Dipolmoment des Rumpfes auf das äußere Elektron zurückwirkt*. Die Abweichungen der wahren Hauptquantenzahlen von den effektiven, die auf diese beiden Ursachen zurückzuführen sind, lassen sich berechnen.

Kriterium für Tauchbahnen. Ohne auf die diesbezüglichen Rechnungen¹ einzugehen, wollen wir hier nur auf ein besonders charakteristisches und leicht erklärbares Merkmal für Tauchbahnen hinweisen. Betrachten wir eine Folge von Spektren mit gleicher Zahl der an den Atomrumpf gebundenen Elektronen, aber wachsender Kernladungszahl, also z. B. die Spektren Na I, Mg II, Al III, Si IV, P V, S IV, so haben wir zu er-

¹ Vgl. hierzu insbesondere A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 7. Kap., §§ 4, 5 u. 6; siehe auch F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, § 8.

warten, daß die starken Abweichungen zwischen Hauptquantenzahlen und effektiven Quantenzahlen, die sich bei Tauchbahnen ergeben, um so kleiner werden, je größer die Kernladungszahl ist. Denn die Gesamtenergie eines solchen Zustandes kann man sich zusammengesetzt denken aus der Energie des Teiles der Bahn, der taucht, und dem Teile, der außerhalb der übrigen Elektronen verläuft; der erste Teil ist bestimmt durch eine scheinbare *innere Kernladungszahl* Z_i , die sich mit wachsendem Z wenig ändert, der zweite Teil durch die äußere Kernladungszahl Z_a , die für die Spektren I, II, III usw. gleich 1, 2, 3 usw. ist. Der Einfluß des zweiten Teiles überwiegt also um so mehr, je größer Z_a ist, und da dieser Teil der Bahn wasserstoffähnlich ist, so muß sich der Wert der Gesamtenergie mit wachsendem Z immer mehr dem durch die wahre Hauptquantenzahl gegebenen Werte $\frac{RZ_a^2}{n^2}$ nähern.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wollen wir nun dazu übergehen, die einzelnen Termfiguren etwas näher zu besprechen.

Die erste Horizontalreihe des periodischen Systems. Zur ersten Periode des periodischen Systems gehören H und He . Für diese Elemente stimmen die Laufzahlen, die wir schon früher benutzt haben, mit den wahren Hauptquantenzahlen überein. Für Wasserstoff und He^+ geht das ohne weiteres aus der Bohrschen Theorie der Atome bzw. Ionen mit einem Elektron hervor. Aber auch für das Helium-I-Spektrum (Fig. 98, II) liegt kein Hinderungsgrund vor, den tiefsten Termen sämtlicher Folgen die Werte $n = l + 1$ zuzuordnen, so wie es der empirischen Zuordnung der Laufzahlen entspricht. Denn beim He -Atom ist außer dem Leuchtelektron nur ein „inneres“ Elektron vorhanden und in allen den Termen des He I-Spektrums entsprechenden Zuständen in einer Bahn mit $n = 1$ und $l = 0$ gebunden. Daher besteht für die Bindung des Leuchtelektrons in Bahnen mit $l > 0$, also den P -, D - und F -Termen entsprechend, sicher kein Verbot gegen die Wahl der Hauptquantenzahl $n = l + 1$ für die tiefsten Terme dieser Folgen. Aber auch für $l = 0$ ist die Bindung des zweiten Elektrons noch mit $n = 1$ möglich, da ja die Maximalzahl äquivalenter Elektronen mit $n = 1$ und $l = 0$ gleich 2 und somit erst bei He erreicht ist. Wir können und werden also dem tiefsten S -Term des Parheliums, dem Normalzustande des He -Atoms, die Hauptquantenzahl $n = 1$ zuordnen. - Ein Zweifel über die Zuordnung

von n kann lediglich bei dem tiefsten s -Term des Orthoheliums entstehen. Seiner Lage und Größe nach müssen wir ihm unbedingt die Hauptquantenzahl $n = 2$ zuordnen. Dann fehlt also der an sich denkbare s -Term des Orthoheliums mit $n = 1$. Daß das Ausfallen dieses Termes nach PAULIS Prinzip zu erklären ist, haben wir schon früher (S 78) angegeben, können aber jetzt, nachdem wir dasselbe kennengelernt haben, den Beweis nachholen. Nach PAULIS grundlegender Forderung dürfen in einem Atom niemals zwei Elektronen vorkommen, die dieselben Werte aller vier Quantenzahlen n , l , j und m haben. Für den hypothetischen 1^3S -Zustand würde, wie auch für den 1^1S -Zustand, für beide Elektronen $n = 1$ und $l = 0$ sein. Da $l = 0$ ist, ist für beide Elektronen $j = s = 1/2$. Die Elektronen stimmen also auch in dieser dritten Quantenzahl überein. Soll es sich nun um einen Triplettterm handeln, so müssen, wie wir gesehen haben, die s -Vektoren auch dieselbe Richtung haben. In einem magnetischen Felde würden infolgedessen die Komponenten der beiden s -Vektoren in Richtung des Feldes, die mit den m identisch sind, gleich und gleichgerichtet sein, so daß also nun *alle vier Quantenzahlen der beiden Elektronen identisch wären*. Das darf aber nach PAULIS Prinzip nicht vorkommen, und deshalb fällt der 1^3S -Zustand aus. Der 1^1S -Zustand ist dagegen möglich, weil beim Singulettssystem die s -Vektoren entgegengesetzt gerichtet sind und deshalb die Komponenten m im magnetischen Felde verschiedene Vorzeichen haben. Sobald das n des zweiten Elektrons > 1 , also z. B. gleich 2 ist, sind die beiden Elektronen nicht mehr äquivalent, und es können infolgedessen 3S -Zustände ebensogut auftreten wie 1S -Zustände. Da das hier Gesagte für beliebige Atome oder Ionen mit zwei Valenzelektronen gilt, so erklärt sich aus dieser Überlegung auch das Ausfallen der tiefsten Triplett- s -Terme in den übrigen Spektren mit Singulett-Triplettstruktur.

Was wir soeben für He auseinandergesetzt haben, gilt natürlich auch für das Li^+ -Ion mit zwei Elektronen. Bei diesem ist allerdings der tiefste 1^1S -Term noch nicht bekannt. In Fig. 98, II haben wir die Termwerte von He und Li^+ von den zwei-quantigen Bahnen an zusammengestellt unter Angabe der wahren Hauptquantenzahlen. Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den effektiven Quantenzahlen und den Hauptquanten-

zahlen für alle P -, D - und F -Terme nur gering. Bei den S -Termen sind sie größer und nehmen beim Übergang von He zu Li^+ ab, so wie es für Tauchbahnen charakteristisch ist, obwohl man hier bei nur zwei Elektronen nicht eigentlich von Tauchbahnen, sondern nur von einer starken gegenseitigen Wechselwirkung der beiden Elektronen sprechen kann.

Die zweite Horizontalreihe. Fig. 99, II stellt die Terme von Li I, Be II, B III und C IV zusammen. Da mit He ($Z = 2$) die Periode, in der einquantige Elektronen gebunden werden können, abgeschlossen ist, können *bei Li und den entsprechenden Ionen keine Terme mehr mit $n = 1$ auftreten*. Der tiefste s -Term, früher mit $1s$ bezeichnet, bekommt also jetzt die *Hauptquantenzahl $n = 2$* . Er entspricht einer Tauchbahn, und man sieht, wie sich der Wert der effektiven Quantenzahl für die tiefsten s -Terme immer mehr dem Werte 2 nähert, wenn wir von Li I zu C IV übergehen. Die p -, d - und f -Terme sind so nahezu wasserstoffähnlich, daß über die Zuordnung der n -Werte kein Zweifel bestehen kann.

Bei Beryllium wird auch das vierte Elektron im Normalzustande in einer Bahn $n = 2$, $l = 0$ gebunden. *Der tiefste 1S -Term des Be I* und der mit ihm in Fig. 100, II zusammengestellten Spektren B II und C III erhält also *die Hauptquantenzahl $n = 2$* . Wenn wir, unseren allgemeinen Prinzipien entsprechend, auch den sämtlichen tiefsten P -Termen sowohl des Singulett- wie des Triplettsystems $n = 2$ zuordnen, so sehen wir, daß beim Übergange von Be I zur C III alle diese Terme sich dem Wasserstoffterm $n = 2$ nähern, wie wir es bei Tauchbahnen zu erwarten haben. Die sämtlichen d -Terme, die noch nahezu wasserstoffähnlich sind, beginnen natürlich mit $n = 3$. Eine Sonderstellung nimmt wieder *der tiefste 3S -Term* ein. Hier liegt derselbe Fall vor, den wir bei Helium ausführlich besprochen haben. Ein 3S -Term mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ darf nach PAULIS Prinzip nicht vorkommen. In der Tat liegt auch schon bei Be I der tiefste 3S -Term wesentlich höher als sämtliche Terme mit $n = 2$, hat aber die effektive Quantenzahl n^* etwa gleich 2,2. Man könnte also vielleicht noch zweifeln, ob man ihm nicht doch $n = 2$ zuordnen sollte. Daß aber nur der um eine Einheit höhere Wert $n = 3$ in Frage kommt, erkennt man daraus, daß der Term bei B II und C III immer höher hinaufrückt, so daß die effektive Quantenzahl bei C III schon den Wert 2,6 erreicht hat.

Bei den Spektren B I, C II, N III, O IV, deren Termwerte in Fig. 101, II dargestellt sind, haben wir zum ersten Male *den für die Erdmetalle charakteristischen Fall* vor uns, den wir schon am Schluß des vorhergehenden Kapitels vom Standpunkte des Paulischen Äquivalenzprinzips erörtert haben. Die zweiquantigen Elektronen vervollständigen sich durch Anlagerung *eines fünften Elektrons*, aber nicht mit $l = 0$, sondern mit $l = 1$. Die tiefsten P -Terme dieser Spektren haben wieder $n = 2$ und entsprechen Tauchbahnen. Man sieht, wie sich die Größe dieser Terme beim Übergang von B I zu O IV dem Energiewert der zweiquantigen Wasserstoffbahn nähert. Für die S -Terme dagegen müssen wir auch bei Bor, obwohl der Wert des tiefsten Termes fast genau $R/2^2$ ist, mit $n = 3$ anfangen, denn $n = 2$ ist nach dem Paulischen Prinzip unmöglich. Im Einklange damit zeigt die Figur deutlich, wie beim Übergange von B I zu O IV der Wert dieses Termes immer mehr dem Werte $R/3^2$ zustrebt. Die D -Terme sind wasserstoffähnlich und beginnen naturgemäß mit $n = 3$.

Die Gruppe der zweiquantigen Elektronen füllt sich nun von Kohle bis Neon auf; bei letzterem Element ($Z = 10$) ist die mögliche Maximalzahl für die Elektronen mit $n = 2$ erreicht. Welche Termsysteme durch diese Anlagerung weiterer Elektronen entstehen, wollen wir hier nicht erörtern¹. Wir stellen nur fest, daß die 10 Elektronen bei Neon im Normalzustande eine impulslose abgeschlossene Schale bilden.

Die dritte Horizontalreihe. Bei *Anlagerung eines 11. Elektrons* an einen neonähnlichen Rumpf können nun auch *Elektronenbahnen mit $n = 2$ nicht mehr auftreten*. Betrachten wir also die diesem Falle entsprechenden Termsysteme von Na I, Mg II, Al III, Si IV, P V, S VI (Fig. 102, II), so müssen wir *den tiefsten S -Termen wie auch den tiefsten P -Termen die Hauptquantenzahl $n = 3$ zuordnen*. Sowohl den S - wie den P -Termen entsprechen Tauchbahnen, und wir erkennen wieder, wie sich die Werte der tiefsten wie auch der höheren S - und P -Terme beim Übergang von Na I zu S VI dem Werte des Wasserstofftermes gleicher Hauptquantenzahl nähern. Die D - und F -Terme beginnen mit $n = 3$ und $n = 4$.

Über die in den Fig. 103, II und 104, II dargestellten Termsysteme, die der Anlagerung des 12. und 13. Elektrons entsprechen, braucht nichts Besonderes mehr gesagt zu werden, da sich hier

¹ Vgl. hierzu F. HUND, Band IV dieser Sammlung, § 30.

dieselben Verhältnisse wiederholen, die wir schon bei Auffüllung der zweiquantigen Elektronen besprochen haben.

Bei den weiteren Elementen der dritten Periode vervollständigen sich von Al bis A die Elektronen mit $n = 3$ und $l = 1$ in ganz analoger Weise wie in der zweiten Periode. Bei A ($Z = 18$) ist auch für diese Elektronen die nach PAULI mögliche Maximalzahl, nämlich 6 erreicht, so daß nun insgesamt 8 dreiquantige Elektronen gebunden sind. *Damit ist aber die Maximalzahl der möglichen dreiquantigen Elektronen noch keineswegs erreicht.* Es fehlen noch die 10 dreiquantigen Elektronen mit $l = 2$.

Die vierte Horizontalreihe. Es wäre zu erwarten, daß bei der Bindung des 19. Elektrons an einen argonähnlichen Atomrumpf diese noch fehlenden Elektronen mit $n = 3$ ergänzt werden. Über die Bindung des 19. Elektrons geben uns die Spektren K I, Ca II, Sc III, Ti IV und V V Aufschluß, deren Termsysteme in Fig. 105, II zusammengestellt sind. Dabei stellen wir fest, daß das Termsystem des K I durchaus analog gebaut ist denen von Na I und Li I; der tiefste Term ist ein 2S -Term mit $l = 0$. *Die kleinste Hauptquantenzahl, die für einen Term mit $l = 0$ noch verfügbar ist, ist $n = 4$, so daß also bei der Bindung des 19. Elektrons an einen Kern mit $Z = 19$ nicht die noch fehlenden dreiquantigen Elektronen ergänzt werden, sondern eine neue Schale mit $n = 4$ angebaut wird.* Auch der tiefste P -Term kann jetzt nur $n = 4$ haben, während für den tiefsten D -Term noch $n = 3$ verfügbar ist. Bei der Lage dieses Termes kann kein Zweifel bestehen, daß diese Zuordnung auch die richtige ist. Wenn wir nun zu Ca II übergehen, so sehen wir, daß auch hier noch der tiefste Term der 4 2S -Term ist, der, wie wir es bei Tauchbahnen erwarten, erheblich hinaufgerückt ist. Dasselbe gilt von dem tiefsten P -Term. Dagegen kommt *bei dem tiefsten D -Term* ebenso wie bei den höheren *die Anomalie* zum Ausdruck, die wir schon früher bei Besprechung der Figuren der Einzelspektren kennengelernt haben. Dieser D -Term liegt wesentlich tiefer, als wir nach dem Befunde bei K I erwarten sollten. Die Bindung des 19. Elektrons in einer Bahn mit $n = 3$ und $l = 2$ ist also bei Ca wesentlich fester geworden als bei K, sogar schon fester als die Bindung in einer dem tiefsten P -Term entsprechenden Bahn mit $n = 4$ und $l = 1$. Wenn wir zum Sc ($Z = 21$) übergehen, so wird dieser Effekt der verstärkten Bindung der $n = 3$, $l = 2$ Bahn so groß, daß

jetzt der Term 3^2D tatsächlich der tiefste des ganzen Spektrums ist. Das 19. Elektron wird von $Z = 21$ an also tatsächlich in einer dreiquantigen Bahn mit $l = 2$ gebunden, denn analoge Verhältnisse liegen auch bei Ti IV und V V vor. Durch die Analyse der Spektren von Sc III, Ti IV und V V ist also der experimentelle Beweis erbracht für die Richtigkeit der schon vor langer Zeit von BOHR aufgestellten Behauptung, daß von $Z = 21$ an das 19. Elektron in einer dreiquantigen Bahn gebunden wird.

Es wäre aber nicht richtig, anzunehmen, daß auch über das 19. Elektron hinaus alle weiteren Elektronen in d -Bahnen mit $n = 3$ gebunden werden. Es treten vielmehr hier $4s$ - und $3d$ -Elektronen miteinander in Konkurrenz. Das 20. Elektron wird bei Ca ($Z = 20$) ausweislich des 1S_0 -Normalzustandes in einer zweiten Bahn mit $n = 4$, $l = 0$ gebunden, genau so wie bei Be und Mg in den vorhergehenden Perioden. Auch bei Sc ($Z = 21$) wird ausweislich des Sc II-Spektrums¹ das 20. Elektron in einer Bahn $n = 4$, $l = 0$ gebunden, so daß zu der d -Bahn des 19. Elektrons eine s -Bahn tritt. Bei Titan dagegen wird, wie das Spektrum Ti III¹ lehrt, auch das 20. Elektron in einer d -Bahn gebunden, so daß nun zwei äußere d -Elektronen vorhanden sind. Wie die Anlagerung der weiteren Elektronen im einzelnen vor sich geht, können wir hier nicht erörtern². Wir stellen nur dieses fest: Bei Cu^+ ($Z = 29$) mit 28 Elektronen sind sämtliche 10 Elektronen, die außerhalb der argonähnlichen Schale mit 18 Elektronen hinzugekommen sind, in $3d$ -Bahnen gebunden, so daß die Maximalzahl der überhaupt möglichen dreiquantigen Elektronen erreicht ist, die wieder eine impulslose, abgeschlossene Schale bilden. Lagert sich das 29. Elektron an den Cu^+ -Rumpf an, so entsteht das normale Dublettspektrum Cu I, dessen Term-system wir zusammen mit den analogen Systemen von Zn II, Ga III und Ge IV in Fig. 106, II zusammenstellen. In diesen Spektren können Terme mit der Hauptquantenzahl $n = 3$ nicht mehr vorkommen, und wir müssen also sowohl den tiefsten S -Termen, wie auch den tiefsten P -, D - und F -Termen die Hauptquantenzahl $n = 4$ zuordnen. Bei den S -, P - und F -Termen können wir nach dem Verhalten der Terme mit wachsendem Z nicht zweifeln, daß

¹ Die Struktur dieses Spektrums wird im zehnten Kapitel behandelt.

² Vgl. hierzu F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, § 32.

diese Zuordnung richtig ist. *Bei dem tiefsten D-Term* werden wir aber bei der Zuordnung von $n = 4$ stutzig, weil *dieser Term fast genau den Wert $R/3^2$ hat*. Würden wir uns also bei der Zuordnung der Hauptquantenzahlen allein von der Größe der Terme leiten lassen, so würden wir dem tiefsten D-Term unbedingt die Hauptquantenzahl $n = 3$ zuordnen. Tun wir dies, so kommen wir zu den Zuordnungen, die F. HUND in Tabelle 6, S. 42 seines Buches gibt. Stellt man sich aber auf den in den Vorbemerkungen zu diesem Kapitel gegebenen prinzipiellen Standpunkt, so muß man, wie auch F. HUND S. 53 betont, die hier gewählte Numerierung mit $n - 4$ vorziehen. Ein Zeichen dafür, daß diese Zuordnung auch vom Standpunkt der Größe der Terme die richtige ist, sehen wir darin, daß *beim Übergang von Cu I zu Ge IV der tiefste D-Term kleiner wird als $R/3^2$* , und man darf wohl annehmen, daß bei noch höheren Kernladungszahlen auch der Term $4\ ^2D$ immer näher an das Niveau $R/4^2$ heranrückt, so wie es die übrigen Terme mit $n = 4$, wie man aus Fig. 106, II deutlich ersieht, tun.

Die bei der Anlagerung *des 30. Elektrons* entstehenden Singulett-Triplettsysteme von Zn I, Ga II und Ge III stellen wir in Fig. 107, II zusammen. Auch hier müssen wir den *tiefsten 1S -, 1P -, 1D -, 1F -, 3P -, 3D - und 3F -Termen $n = 4$ zuordnen*, während die *3S -Terme mit $n = 5$ beginnen*. Die tiefsten 3D -Terme sind wieder nahezu gleich $R/3^2$. Wir erwarten, daß sie ebenso wie die $4\ ^2D$ -Terme der vorhergehenden Dublettspektren mit wachsendem Z kleiner als $R/3^2$ werden, so wie es bei Ga II angedeutet ist, aber bei Ge III nicht der Fall zu sein scheint. Diesem letzteren Resultat darf man indessen keine entscheidende Bedeutung beimessen, weil die Terme bei Ga II und Ge III hinsichtlich ihrer Absolutwerte nur sehr ungenau bekannt sind. Es sind ja weder Termfolgen noch die sicher sehr nahezu wasserstoffähnlichen $4F$ -Terme bekannt, nach denen sich die Absolutwerte der übrigen Terme mit einiger Genauigkeit bestimmen ließen.

Bei Gallium I und Germanium II wird, wie Fig. 108, II zeigt, das 31. Elektron im Normalzustande in einer p -Bahn mit $n = 4$, $l = 1$ gebunden. Die Gruppe dieser Elektronen füllt sich bis zu Krypton, dem nächsten Edelgase, bis zu ihrer Maximalzahl auf.

Die fünfte Horizontalreihe. Obwohl nunmehr von den 32 möglichen Elektronen mit $n = 4$ nur 8 gebunden sind, stoßen wir doch bei Rubidium ($Z = 37$) auf ganz analoge Verhältnisse wie

bei Kalium. *Der tiefste S-Term des Rb I-Spektrums* kann nur die Hauptquantenzahl $n = 5$ haben, ebenso wie der tiefste P-Term. Für den tiefsten D-Term steht dagegen noch $n = 4$ zur Verfügung, da Elektronen mit $n = 4$ und $l = 2$ bisher nicht gebunden sind. Die F-Terme fangen normalerweise mit $n = 4$ an. Wenn wir zu Sr II, Y III und Zr IV übergehen, deren Termsysteme mit Rb I in Fig. 109, II zusammengestellt sind, so tritt wieder dieselbe Erscheinung auf, die wir in der vorhergehenden Periode schon kennengelernt haben. Die S- und P-Terme werden, wie wir es bei Tauchbahnen erwarten, kleiner, dagegen *die D-Terme größer, so daß von Y III an der Term 4^2D der tiefste ist und hier also das 37. Elektron* nicht mehr in einer Bahn mit $n = 5$, $l = 0$ gebunden wird, sondern *in einer Bahn mit $n = 4$ und $l = 2$.* Bis zum Pd vervollständigen sich diese Elektronen wieder bis zu der maximal möglichen Zahl 10. Die Anlagerung *des 47. Elektrons* an die impulslose abgeschlossene Schale, die mit dem 46. Elektron erreicht ist, gibt dann wieder Veranlassung zur Entstehung der Termsysteme von den Dublettspektren, nämlich Ag I, Cd II, In III, Sn IV, Sb V und Te VI, die wir in Fig. 110, II zusammenstellen. Die Tatsache, daß diese Spektren einen tiefsten S-Term haben, ist nur dahin zu verstehen, daß nunmehr die weitere Anlagerung von vierquantigen Elektronen nochmals unterbrochen wird und zunächst wieder *fünfquantige Elektronen* an die Reihe kommen. In diesen Spektren ist *nicht nur den tiefsten S- und P-Termen, sondern auch dem tiefsten D-Term die Hauptquantenzahl $n = 5$ zuzuordnen*, da ja die Maximalzahl der Elektronen mit $n = 4$, $l = 2$ bei Pd erreicht ist. Ebenso wie bei Cu spricht die Größe des tiefsten D-Terms zunächst gegen diese Zuordnung, doch zeigt sich auch hier, daß beim Übergange von Ag I zu Sb V diese D-Terme kleiner werden als $R/3^2$. *Den tiefsten F-Termen* dagegen kann noch *die normale Hauptquantenzahl $n = 4$* zugeordnet werden, da ja Elektronen mit $n = 4$, $l = 3$ bisher im Innern nicht gebunden sind. Diese Terme zeigen auch, wie man an Fig. 110, II sieht, keineswegs eine Abnahme des Termwertes mit wachsendem Z , sondern eine schwache Zunahme.

Bei Cd I, In II und Sn III (Fig. 111, II) wird das 48. Elektron in einer s-Bahn mit $n = 5$, $l = 0$ angelagert. Die 1S -, 1P -, 1D -, 3P - und 3D -Terme beginnen also mit $n = 5$, die 3S -Terme mit $n = 6$ und die 1F - und 3F -Terme mit $n = 4$. Bei In I und Sn II

(Fig. 112, II) wird das 49. Elektron im Normalzustande in einer p -Bahn mit $n = 5$, $l = 1$ gebunden. Von In bis zum nächsten Edelgase X vervollständigt sich die Zahl der fünfquantigen Elektronen zu der für die Edelgase charakteristischen Gruppe von acht Elektronen durch Anlagerung weiterer Elektronen mit $n = 5$ und $l = 1$.

Die sechste Horizontalreihe. Bei Anlagerung des 55. Elektrons im Cs entsteht wieder ein normales Dublett-Termsystem mit einem 2S -Grundterm, das wir in Fig. 113, II mit dem des Ba II zusammenstellen. Ehe die Vervollständigung der vier- und fünfquantigen Bahnen vollendet ist, lagert sich also *bei Cs* mit dem 55. Elektron ein sechsquantiges an, denn nur so ist der 2S -Grundterm zu verstehen. Wir haben also sowohl dem tiefsten S - wie auch dem tiefsten P -Term die Hauptquantenzahl $n = 6$ zuzuordnen. Für den tiefsten D -Term steht aber noch $n = 5$ zur Verfügung, und der tiefste F -Term erhält ganz normalerweise $n = 4$. Schon bei Cs, aber noch stärker, wenigstens relativ zu den tiefsten S - und P -Termen, bei Ba II macht sich aus der tiefen Lage der tiefsten 2D -Terme das Anzeichen dafür bemerkbar, daß bei den folgenden Elementen wieder Elektronen kleinerer Quantenzahl an die Reihe kommen. Bei La III, einem Spektrum, das leider noch nicht bekannt ist, haben wir als tiefsten Term einen 2D -Term zu erwarten, der beweisen würde, daß von La ($Z = 57$) an das 55. Elektron in einer $5D$ -Bahn mit $n = 5$, $l = 2$ gebunden wird. Aber diese bei La eben begonnene Entwicklung wird bekanntlich durch das Dazwischentreten *der seltenen Erden* unterbrochen, deren Auftreten nach BOHR dadurch zu erklären ist, daß nun *die Elektronen mit $n = 4$, $l = 3$* gebunden werden. Bei dem noch unbekannten Spektrum Ce IV hätten wir also bei der Bindung des 55. Elektrons einen 4^2F -Term als tiefsten des ganzen Spektrums zu erwarten. Nach den seltenen Erden kommen dann zunächst wieder Elektronen mit $n = 5$, $l = 2$ an die Reihe. Die Maximalzahl dieser Elektronen ist wieder 10, die Maximalzahl der Elektronen mit $n = 4$, $l = 3$ ist 14, so daß also von X mit $Z = 54$ ab zum ersten Male wieder bei $Z = 54 + 24 = 78$ eine abgeschlossene Schale zu erwarten ist. Tatsächlich ist beim einfach positiv geladenen *Gold-Ion* ($Z = 79$) diese Konfiguration erreicht, und *das 79. Elektron*, das sich an dieses Ion anlagert, gibt wieder ein normales Dublettermsystem, das des Au I, das

wir zusammen mit den analogen Systemen von Hg II, Tl III und Pb IV in Fig. 114, II darstellen. Bei diesen Spektren müssen wir nun sowohl *den tiefsten 2S - wie auch den tiefsten 2P - und 2D -Termen die Hauptquantenzahl $n = 6$ zuordnen, und auch für den tiefsten F -Term ist eine Hauptquantenzahl $n = 4$ nicht mehr verfügbar, sondern auch dieser Term bekommt die um eine Einheit höhere Hauptquantenzahl $n = 5$. Dies widerspricht zwar wieder entschieden dem aus der Größe dieser Terme zu erwartenden Werte $n = 4$, aber die strikte Befolgung des Paulischen Prinzips schreibt diese Zuordnung zwangsweise vor.*

Eine analoge Zuordnung von Hauptquantenzahlen ergibt sich auch für die Terme von Hg I und Tl I. Das Termsystem des letzteren Spektrums stellen wir mit Pb II in Fig. 115, II zusammen. Auch hier erhalten natürlich die tiefsten F -Terme die Hauptquantenzahl $n = 5$.

Die siebente Horizontalreihe. Wenn wir das periodische System noch bis zu seinem Ende verfolgen, so haben wir bei der Emanation ($Z = 86$) wieder die Edelgaskonfiguration von acht Elektronen, nun mit $n = 6$. Das Alkali $Z = 87$ ist unbekannt, daß aber *das 87. Elektron zunächst in einer Bahn mit $n = 7$ und $l = 0$ gebunden wird*, das beweisen die wenigen bekannten Terme des Ra II-Spektrums.

Die Termfiguren für die Vertikalreihen. Als Ergänzung zu den bisherigen Figuren, in denen Bogen- und Funkenspektren aufeinander folgender Elemente zusammengestellt wurden, geben wir in den Fig. 116 bis 120, II eine Zusammenstellung der Termsysteme von Bogenspektren homologer Elemente in den verschiedenen Perioden des periodischen Systems. In diesen Figuren haben wir als *charakteristisches Merkmal das Anwachsen der Hauptquantenzahlen um je eine Einheit beim Übergang von einem Element zu dem in der Figur rechts neben ihm stehenden*. Dies Anwachsen ist stets vorhanden bei den S - und P -Termen, für die D -Terme setzt es erst oberhalb von Cu ($Z = 29$) und für die F -Terme erst oberhalb Au ($Z = 79$) ein. Auf weitere Einzelheiten dieser Figuren, in denen auch die Termsysteme der Spektren enthalten sind, die in den bisherigen Figuren noch fehlten, einzugehen, erübrigt sich wohl auf Grund dessen, was schon bei den vorhergehenden Figuren über die Zuordnung der Hauptquantenzahlen gesagt ist.

Siebentes Kapitel.

Die Röntgenspektren.

. § 1. Die Struktur und das Niveauschema der Röntgenspektren.

Ehe wir dazu übergehen, die Gesetzmäßigkeiten kennenzulernen, die für die Größe und die Ausspaltungen der Terme bestimmend sind, müssen wir einige Bemerkungen über die Struktur der Röntgenspektren einschalten.

Einige Erfahrungstatsachen über die Struktur und die Anregungsbedingungen der Röntgenspektren. Während die optischen Spektren verschiedener Elemente bekanntlich außerordentlich unterschiedlich sind und von den einfachsten bis zu den kompliziertesten Typen variieren, ist es das *Hauptmerkmal der Röntgenspektren*, daß dieselben für alle Elemente untereinander ähnlich sind. Es treten immer wieder dieselben relativ wenigen Linien auf, deren Wellenlängen sich aber von Element zu Element mit wachsender Atomnummer ge-

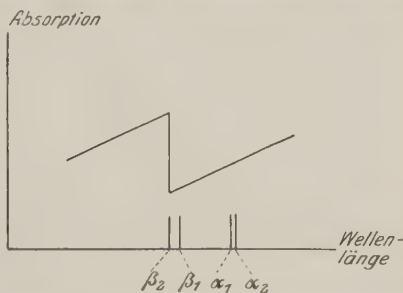


Fig. 24, I. Schematische Darstellung der sprunghaften Zunahme des Absorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der K-Linien.

setzmäßig ändern. Die Linien eines jeden Elementes zerfallen offensichtlich in mehrere Gruppen, die sich durch die Wellenlängenintervalle, in denen die Linien liegen, unterscheiden. Die Gruppe der *kurzwelligsten* Linien bezeichnet man als die *K-Linien*, die *nächst langwelligeren* als die *L-Linien*, dann kommen die *M- und N-Linien*.

Charakteristisch für die Röntgenlinien ist, daß *keine* von ihnen in selektiver Weise von dem Element absorbiert werden, dessen Atome zur Emission dieser Linien angeregt werden können. Läßt man kontinuierliches Röntgenlicht durch die absorbierende Schicht eines Elementes hindurchgehen, so zeigen sich *keine* Ab-

sorptionslinien, wohl aber *sprunghafte Änderungen* des *Absorptionskoeffizienten* an bestimmten Stellen des Spektrums, so wie es Fig. 24, I¹ für das Gebiet der *K-Linien* und Fig. 25, I¹ für das Gebiet der *L-Linien* zeigt. Die Wellenlängen der Sprungstellen, der sog. *Absorptionsbandkanten*, fallen auch nicht mit Linien des Röntgenspektrums zusammen, sondern sie liegen stets auf der *kurzwelligen Seite einer Liniengruppe*. Und zwar gibt es, wenn wir ein Atom hoher Atomnummer untersuchen, auf der *kurzwelligen Seite der K-Linien eine Absorptionsbandkante*, im *Gebiete der L-Linien deren drei, bei den M-Linien fünf usw.* Nach

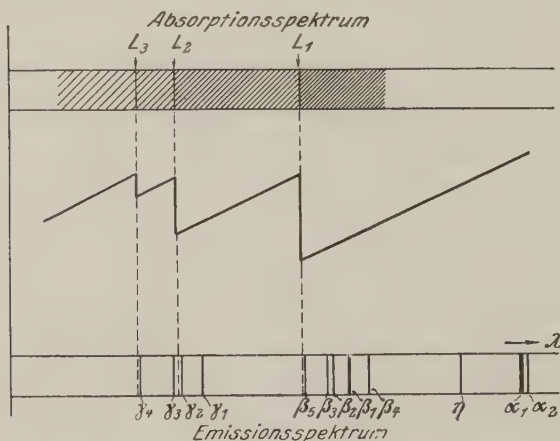


Fig. 25, I. Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Absorptionsspektrum, Absorptionsverlauf und Lage der Linien im Wellenlängenbereich der *L-Linien*.

Absorption einer Frequenz, die gleich oder größer als die einer Absorptionsbandkante ist, treten in *Fluoreszenz* die *Emissionslinien* auf, und zwar nach einer *K-Absorption* sämtliche Linien, nach einer *L-Absorption* nur *L-, M-, N-Linien*, nach einer *M-Absorption* nur *M-, N-Linien* usw.

Die Kosselsche Theorie. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung auf Grund der von KOSSEL entwickelten Vorstellung über das Zustandekommen der Röntgenspektren. Indem wir auch für die Röntgenlinien die Gültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung voraussetzen und demzufolge die

¹ Diese Figuren sind dem Buche von M. SIEGBAHN, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Verlag J. Springer 1924, entnommen.

Emission jeder Linie als einen mit Energieabgabe verbundenen Übergang zwischen zwei Quantenzuständen des Atoms zu erklären suchen, kommen wir auf Grund der erwähnten Erfahrungstatsachen zu der Vorstellung, daß *der Emission der Linien eine bestimmte Anregung des Atoms vorausgehen muß*. Dieser Anregungsprozeß kann, wie wir gesehen haben, durch Lichtabsorption bewirkt werden. Wir wollen die sich dabei abspielenden Prozesse nach KOSSEL so deuten: *Absorbiert ein Atom die einer Bandkante entsprechende Frequenz, so wird aus einer der inneren abgeschlossenen Schalen des Atoms ein Elektron herausgerissen und völlig vom Atom entfernt*. Diese Vorstellung erklärt sofort, weswegen keine linienhafte Absorption auftritt, sondern eine kontinuierliche mit einer scharfen langwelligen Grenze. *Es können eben nur Frequenzen absorbiert werden, deren $h \cdot c \cdot \nu$ mindestens gleich oder größer als die Abtrennungsarbeit des betreffenden inneren Elektrons ist*. Dabei deuten wir das Auftreten der *K*-, *L*-, *M*- usw. Bandkanten dahin, daß aus den verschiedenen inneren Schalen des Atoms ein Elektron entfernt wird, und zwar entspricht der *K*-Absorption die Entfernung eines Elektrons aus der *innersten einquantigen Schale*, jeder *L*-Absorption die Entfernung eines *zweiquantigen Elektrons* usw. Man nennt deshalb die *Schale der einquantigen Elektronen auch K-Schale*, die der *zweiquantigen Elektronen L-Schale* usw. Im Röntgenrohr wird dieser Prozeß der Abtrennung eines Elektrons nicht durch Lichtabsorption, sondern durch den Stoß der Kathodenstrahlen bewirkt.

Ist aus dem Atom ein Elektron entfernt, so *reorganisiert* es sich nach KOSSEL in der Weise, daß *das in einer Schale fehlende Elektron durch den Übergang eines Elektrons aus einer anderen Schale in diese ersetzt wird*. Die bei diesem Übergange freiwerdende Energie wird in Form eines Lichtquants $h \cdot c \cdot \nu$ emittiert und gibt also zur Emission einer monochromatischen Röntgenlinie der Frequenz ν Veranlassung. Im speziellen entstehen die *K*-Linien dadurch, daß ein in der *K*-Schale fehlendes Elektron durch eines aus der *L*-, *M*- oder *N*-Schale ersetzt wird, die *L*-Linien dadurch, daß ein in der *L*-Schale fehlendes Elektron durch eines aus der *M*-, *N*- oder *O*-Schale ersetzt wird usw. Diese Vorstellung erklärt das oben beschriebene Auftreten der Röntgenlinien in Fluoreszenz nach einem vorausgegangenen Absorptionsprozeß.

Das einfache Niveausystem der Röntgenspektren. Zur Festlegung der Energieniveaus, als deren Differenz sich die $h \cdot c \cdot \nu$ -Werte der Röntgenlinien darstellen lassen, führt folgende Überlegung: Nehmen wir an, es sei durch Absorption einer der K -Absorptionsbandkante entsprechenden Frequenz ν_k ein Elektron aus der K -Schale entfernt, so entsteht damit ein Zustand, dessen Energieniveau K (siehe Fig. 26, I) in einem im Frequenzmaßstabe gezeichneten Niveauschema um ν_k über dem Normalzustande liegt. Wird das in der K -Schale fehlende Elektron unter Emission der stärksten Linie K_α der K -Gruppe durch den Sprung eines Elektrons aus der L -Schale in die K -Schale ersetzt, so ist

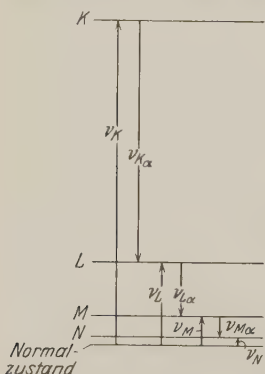


Fig. 26, I. Einfaches Niveauschema zur Erläuterung der Entstehung der Röntgenlinien.

der Endzustand nach der Emission dadurch charakterisiert, daß nun in der L -Schale ein Elektron fehlt. Diesen Zustand des Atoms können wir uns aber auch dadurch entstanden denken, daß direkt vom Normalzustande des Atoms aus durch Absorption einer der L -Absorptionsbandkante entsprechenden Frequenz ν_L dem Atom die Energie $h c \nu_L$ zugeführt wird. Sehen wir zunächst von der Vielfachheit der L -Absorptionsbandkanten ab, so erkennen wir, daß das Energieniveau L , das dem Endzustande nach Emission der erwähnten K -Linie entspricht, um den Betrag ν_L über dem Normalzustande des Atoms liegen muß.

Wird nun das in der L -Schale fehlende Elektron unter Emission der stärksten L -Linie L_α aus der M -Schale ersetzt, so liegt das dem neuen Endzustande entsprechende Energieniveau M um den Betrag ν_M über dem Normalzustande, wobei ν_M die Frequenz einer M -Absorptionsbandkante ist. Wir sehen also generell, daß wir die Energieniveaus des Atoms, deren Differenzen die Frequenzen der Röntgenlinien ergeben, dadurch erhalten, daß wir über dem dem Normalzustande entsprechenden tiefsten Niveau in den durch die Frequenzen der Absorptionsbandkanten gegebenen Abständen neue Niveaus eintragen, entsprechend dem in Fig. 26, I gegebenen Schema. Dies Kosselsche Schema erklärt auch die eingangs erwähnte Tatsache, daß keine Röntgenlinie vom unangeregten Atom ab-

sorbiert wird. Denn die Endzustände der Emission einer Linie, die also die Anfangszustände für eine Absorption sein müßten, sind selbst wieder angeregte Zustände des Atoms, die erst erreicht werden, wenn bereits ein Elektron aus dem Atom entfernt ist.

Die Entstehung der mehrfachen Absorptionsbandkanten. In der Fig. 26, I ist der Tatsache noch nicht Rechnung getragen, daß die Beobachtung drei *L*-, fünf *M*- usw. Absorptionsbandkanten liefert. Es ist aber leicht einzusehen, daß diese *vielfachen Absorptionsbandkanten dadurch entstehen, daß verschiedene Elektronen aus den inneren Schalen abgetrennt werden*. Wenn wir die im Atom gebundenen Elektronen nicht nur durch die Hauptquantenzahlen n unterscheiden, was, wie wir gesehen haben, der groben Einteilung in *K*-, *L*-, *M*- usw. Niveaus entspricht, sondern auch durch l und j , wobei unter j wieder die Drehimpulse zu verstehen sind, die sich für das einzelne Elektron aus der Zusammensetzung von l und s ergeben, so wissen wir, daß die beiden einquantigen Elektronen der *K*-Schale dieselben Werte $l = 0$ und $j = 1/2$ haben. Deshalb ist die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um eines der beiden Elektronen aus dem Atom zu entfernen, unabhängig davon, ob wir das eine oder das andere Elektron erwischen, und deshalb gibt es nur *eine K*-Absorptionsbandkante und *ein K*-Niveau. Die zweiquantigen Elektronen zerfallen zunächst in zwei Gruppen, wenn wir sie nur nach l unterscheiden. Dann haben wir, entsprechend dem Paulischen Äquivalenzprinzip, zwei Elektronen mit $l = 0$ und sechs Elektronen mit $l = 1$. Dehnen wir die Unterscheidung auch auf die j -Werte aus, so haben wir zu bedenken, daß j für $l = 1$ die beiden Werte $1/2$ und $3/2$ annehmen kann, und daß die Maximalzahl von Elektronen mit gleichem n , l und j gleich $2j + 1$ ist. Die sechs Elektronen mit $n = 2$, $l = 1$ zerfallen dann also noch, entsprechend der Einteilung nach STONER und MAIN SMITH, in eine Untergruppe von zwei Elektronen mit $j = 1/2$ und eine weitere von vier Elektronen mit $j = 3/2$. Damit ist tatsächlich eine *Dreiteilung der zweiquantigen Elektronen* vom theoretischen Standpunkte gegeben, und es liegt auf der Hand anzunehmen, daß die *drei L-Niveaus* sich dadurch unterscheiden, daß das abgetrennte Elektron aus einer der *drei verschiedenen Untergruppen* entnommen wird. Ehe wir dazu übergehen, die einzelnen *L*-Niveaus diesen verschiedenen Elektronen zuzuordnen, wollen wir an Hand der

Tabelle 9.

n	1	2				3				4							
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3	
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	
z	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	
	K	L_3	L_2	L_1	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1	N_7	N_6	N_5	N_4	N_3	N_2	N_1	
		L			M					N							

Tabelle 9 feststellen, daß die soeben gegebene Regel über die Maximalzahl der Elektronen mit gleichem n , l und j (in den Tabellen mit z bezeichnet) tatsächlich auch die erwartete Unterteilung der M -Elektronen in fünf und der N -Elektronen in sieben Untergruppen gibt. Man erkennt weiterhin, daß sich die Zahl der Untergruppen stets um zwei vermehrt, wenn wir die Hauptquantenzahl um eine Einheit wachsen lassen.

Die Lösung des Problems, den einzelnen Röntgenniveaus die Abtrennung eines bestimmten Elektrons zuzuordnen, erwächst ganz analog wie bei den optischen Spektren aus der Untersuchung der Art und Weise, wie die Niveaus miteinander kombinieren. Wir erwarten und finden auch tatsächlich, daß die *Röntgenlinien*, die in den Spektren beobachtet werden, bei ihrer Deutung als Übergänge zwischen den durch die Frequenzen der Absorptionsbandkanten festgelegten Niveaus *eine bestimmte Auswahl darstellen aus der Gesamtheit der möglichen Übergänge*. Diese aus der Systematik der Röntgenlinien folgenden Gesetze, die insbesondere SOMMERFELD, WENTZEL und COSTER zu verdanken sind, illustrieren wir an den Fig. 121, II und 122, II.

Das vollständige Niveauschema. In diesen Figuren sind, ganz analog wie wir das bei den optischen Spektren getan haben, die Röntgenniveaus als kurze horizontale Striche in bestimmter Weise auf vertikalen Graden übereinander angeordnet. Die Figuren sind maßstäblich gezeichnet für das Element Wolfram; die beiden Figuren unterscheiden sich nur durch den Frequenzmaßstab, der aus der rechten Skala ersichtlich ist. Diese Skalen sind nicht, wie bei den optischen Spektren, in cm^{-1} , sondern, wie es bei den Röntgenspektren üblich ist, in Einheiten der Rydbergfrequenz R unterteilt. Die Maßstäbe sind so gewählt, daß in Fig. 121, II auch das hohe K -Niveau noch in den Raum der Figur fällt, während

in Fig. 122, II das K -Niveau weit über dem oberen Rande der Figur liegen würde, dafür aber die L -, M -, N - und O -Niveaus so weit auseinander rücken, daß die Übergänge zwischen diesen besser eingetragen werden können. Was die Anordnung der unterteilten Niveaus betrifft, die wir in derselben Weise wie in dem Buche von M. SIEGBAHN¹ durch die Indices 1, 2, 3 usw. unterscheiden, so ist diese so erfolgt, daß die höchsten Niveaus jeder Gruppe, also z. B. L_3 , M_5 , N_7 , O_9 in derselben Vertikalen wie das K -Niveau, also in den Fig. 121, II und 122, II, am weitesten rechts stehen, und daß dann nach links die anderen Niveaus mit abnehmender Höhe und entsprechend abnehmender Indexziffer folgen. Der Zweck dieser Anordnung wird sofort ersichtlich, wenn wir unser Augenmerk auf die Spektrallinien selbst richten, die wieder, wie früher, durch schräge Verbindungslinien eingetragen sind, unter Angabe der Bezeichnung der Linie, also z. B. K_{α_1} , und der Wellenlänge in X-Einheiten ($1 \text{ X} = 10^{-3} \text{ \AA}$). Die Bezeichnungen sind dabei wieder dieselben wie in dem erwähnten Buche von M. SIEGBAHN. In Fig. 121, II sind vor allem die K -Linien eingetragen und nur die stärksten L -Linien, in Fig. 122, II sämtliche L -Linien, die von L - zu M -Niveaus führen, und sämtliche Linien, die von M - zu N -Niveaus führen, darunter gestrichelt diejenigen, die zwar nicht bei Wolfram, wohl aber bei anderen Elementen, insbesondere bei Uran beobachtet sind.

Die Analogie zwischen Röntgen- und Dublettspektren. Ein Vergleich der Fig. 121, II mit früheren Figuren, z. B. denen der Bogenpektren der Alkalien, zeigt aufs deutlichste, daß *das Niveausystem der Röntgenspektren einschließlich der Auswahl der Übergänge, die zwischen den Termen als Spektrallinien auftreten, dem Niveausystem eines Dublettspektrums vollkommen analog ist mit dem einzigen Unterschiede, daß es gegenüber diesem auf den Kopf gestellt ist.* Die Folge der in einer Vertikalen übereinanderstehenden Terme K , L_3 , M_5 , N_7 , O_9 entspricht der Folge der s -Terme, die beiden übereinanderstehenden Folgen L_2 , M_4 , N_6 , O_8 und L_1 , M_3 , N_5 , O_7 entsprechen den beiden Folgen der p -Terme, die beiden Folgen M_2 , N_4 und M_1 , N_3 entsprechen den d -Termen usw.

¹ MANNE SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin: Julius Springer 1924. Der einzige Unterschied zwischen den Bezeichnungen von SIEGBAHN und den unseren besteht darin, daß wir statt O_5 , O_4 , O_3 die Bezeichnungen O_9 , O_8 , O_7 wählen.

Auch die Übergänge zwischen den Termen sind dieselben wie bei einem Dublettspektrum, z. B. kombinieren die beiden den p -Termen analogen Niveaus L_1 und L_2 mit K , während das Niveau L_3 nicht mit K kombiniert. Analoges gilt von den Übergängen zwischen den L - und M -Niveaus.

Die Zuordnung von Quantenzahlen zu den Röntgenniveaus. Hierdurch werden wir ohne weiteres dazu geführt, den *Röntgenniveaus* Werte einer Quantenzahl l zuzuordnen, obwohl wir zunächst noch nicht genau wissen, was das bedeutet. Lassen wir uns aber von der formalen Analogie leiten, so kann kein Zweifel bestehen, daß den in der Vertikalen am weitesten rechts stehenden Niveaus $l = 0$, den beiden nächsten mit L_1 und L_2 an der Spitze $l = 1$, den beiden nächsten $l = 2$ usw. zuzuordnen ist. Und darüber hinaus gibt uns diese formale Beziehung auch den Fingerzeig für die Zuordnung von j -Werten. Dabei erhalten die Niveaus mit $l = 0$ natürlich $j = 1/2$. Wie die Zuordnung der j bei den Doppelniveaus mit $l > 0$ zu wählen ist, darüber geben uns die Intensitäten der Linien einerseits und die bestehenden Auswahlregeln andererseits Aufschluß. Bei den K -Linien sehen wir, daß die Kombination $K L_1$ in $K \alpha_1$ eine stärkere Linie gibt wie die Kombination $K L_2$ in $K \alpha_2$. Daraus schließen wir, daß dem Niveau L_1 und damit auch den darunterstehenden Niveaus M_3, N_5 der Wert $j = 3/2$ und L_2, M_4, N_6 der Wert $j = 1/2$ zuzuordnen ist; denn wenn die Intensitätsregeln, die wir früher kennengelernt haben, wie wir erwarten, auch hier bestehen bleiben, so muß der Übergang $\Delta j = +1$ eine stärkere Linie geben als der Übergang $\Delta j = 0$ für den hier vorliegenden Fall, indem $\Delta l = +1$ ist. Diese Festsetzung findet ihre Bestätigung in dem Auftreten der L -Linien. In Fig. 122, II sehen wir, daß die als Kombinationen zwischen L_1, L_2 und $M_1 M_2$ auftretenden Übergänge dem zusammengesetzten Dublett der I. Nebenserie der Dublettspektren völlig analog sind, und das bedingt wieder, daß wir L_1 den Wert $j = 3/2$, $L_2 j = 1/2$ und weiterhin $M_1 j = 5/2$ und $M_2 j = 3/2$ zuordnen. Auch die übrigen L -Linien, die in Fig. 122, II eingetragen sind, entsprechen in ihrer Auswahl und Intensität, wie man sich leicht überzeugt, gerade denen, die bei der gewählten Zuordnung nach den beiden Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta j = 0$ und ± 1 zu erwarten sind.

Die Termsymbole der Röntgenniveaus. Wir sind also in der Lage, den sämtlichen Röntgenniveaus Termsymbole der Dub-

lettspektren zuzuordnen. Diese haben wir in der Terminologie nach PASCHEN und nach RUSSELL und SAUNDERS unter dem Schema angebracht. Wie wir sehen, liegen bei der Anordnung, die wir in Fig. 121, II und 122, II gewählt haben, dann Termfolgen mit gleichem j , also z. B. $^2P_{\frac{3}{2}}$ und $^2D_{\frac{3}{2}}$ nebeneinander. Da wir aber bei allen früheren Dublettfiguren die Reihenfolge umgekehrt gewählt haben, geben wir, um den Vergleich der Röntgenniveaus mit denen der Dublettspektren noch mehr zu erleichtern und die Analogie mit den früheren Figuren vollständig zu machen, in Fig. 123, II und 124, II auch die Röntgenniveaus in der Reihenfolge, die der bei den Dublettspektren gebrauchten entspricht.

Die Deutung der den Röntgenniveaus zugeordneten Termsymbole. Nachdem wir auf formalem Wege zu der Zuordnung von Termsymbolen zu den Röntgenniveaus gelangt sind, müssen wir noch verstehen lernen, was das bedeutet. Bei der Besprechung der optischen Spektren haben wir erkannt, daß die *Mannigfaltigkeit der einem Dublettspektrum entsprechenden Terme charakteristisch ist für ein einzelnes Elektron*. Wenn nun die Röntgenterme Dublettcharakter haben, so müssen wir annehmen, daß sie ihre Entstehung einem einzelnen Elektron verdanken und es liegt nahe, anzunehmen, daß es sich dabei jeweils um das Elektron handelt, dessen Abtrennung aus dem Atomverbande das Atom in den durch ein bestimmtes Niveau charakterisierten Zustand führt. In der Tat zeigt sich, daß die den Termsymbolen der einzelnen Röntgenniveaus entsprechenden Quantenzahlen völlig identisch sind mit denen, die wir den abgetrennten Elektronen zugeordnet haben. Für das K -Niveau z. B. folgen aus dem Symbol $1^2S_{\frac{1}{2}}$ die Quantenzahlen $n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$, also gerade die eines einquantigen Elektrons; für M_1 z. B. folgen aus dem Symbol $3^2D_{\frac{5}{2}}$ die Werte $n = 3$, $l = 2$, $j = \frac{5}{2}$, und das sind, wie der Vergleich mit Tabelle 9 zeigt, gerade die Werte, die jedem der sechs Elektronen zukommen, die in Tabelle 9 über M_1 stehen. Diese Feststellung ist zwar für das Verständnis der Bedeutung der den Röntgenniveaus zugeordneten Termsymbole wesentlich, aber nicht ausreichend. Denn in jedem Röntgenniveau haben wir einen Zustand des Atoms vor uns, der zwar durch die Entfernung des einen Elektrons aus einer abgeschlossenen Schale entsteht, der aber doch bestimmt ist durch das Zusammenwirken der übrigen

noch vorhandenen Elektronen. Eine vollständige Erklärung für die Bedeutung der Termsymbole werden wir also erst dann gegeben sehen, wenn gezeigt ist, daß das *betr. Symbol für den Zustand der nach Abtrennung eines Elektrons übrigbleibenden Elektronen ebenso charakteristisch ist wie für das einzelne Elektron*. Zu dieser Einsicht kommen wir auf Grund folgender, von PAULI gegebenen Überlegung: Jede mit der Maximalzahl äquivalenter Elektronen besetzte Schale ist abgeschlossen in dem Sinne, daß die Umlaufs- und Rotationsimpulse sämtlicher Elektronen sich vektoriell zur Resultierenden Null zusammensetzen. Entfernen wir nun aus dem abgeschlossenen System ein Elektron mit bestimmten Werten von l und j (n ist ja schon durch die Wahl der Schale selbst gegeben), so muß das resultierende Impulsmoment der übrigbleibenden Elektronen, also *der j -Wert der übrigbleibenden Konfiguration denselben Wert haben wie das j des Elektrons, das wir abgetrennt haben*. Daß auch die Einzelwerte l und s , aus denen sich das j zusammensetzt, dieselben sind, verstehen wir dann, wenn wir, was den bestehenden Verhältnissen tatsächlich entspricht, annehmen, daß sich in einer abgeschlossenen Schale nicht nur die j -Werte der einzelnen Elektronen, sondern auch die einzelnen l - und $s = \frac{1}{2}$ -Werte unter sich zu einer Resultierenden Null zusammenfügen. Entfernen wir ein Elektron mit bestimmtem Werte von l - und $s = \frac{1}{2}$, so ist die Resultierende der l -Werte der übrigbleibenden Elektronen wieder gleich l und die Resultierende der s -Werte der übrigbleibenden Elektronen wieder gleich $\frac{1}{2}$. Wenn wir den entstehenden Zustand also wieder durch die l - und s -Werte charakterisieren, die diesen Resultanten entsprechen, ganz analog dem Verfahren, das sich bei den Singulett-Triplett-Spektren für die Zusammensetzung der Drehimpulse zweier Elektronen bewährt hat, so haben wir immer, entsprechend $s = \frac{1}{2}$, Dubletterterme und l -Werte, die mit dem l des abgetrennten Elektrons identisch sind. *Das Symbol, das solche Zustände charakterisiert, ist also genau dasselbe wie bei einem gewöhnlichen Dublettspektrum*, nur ist, um dies nochmals hervorzuheben, die *Bedeutung der l - und s -Werte insofern eine andere, als sie im Falle der Röntgenterme die Resultierenden einer großen Zahl von Einzelimpulsen sind*.

Der Unterschied zwischen einem Röntgenniveau und dem Niveau eines optischen Spektrums. Die Erscheinung, daß das

Niveauschema der Röntgenspektren gegenüber dem eines optischen Dublettspektrums auf den Kopf gestellt erscheint, findet ihre Erklärung in dem fundamentalen Unterschiede zwischen der Bedeutung eines Röntgenniveaus und des Niveaus eines optischen Spektrums. Bei dem letzteren ist die Höhe der verschiedenen Niveaus bestimmt durch die Energie, die dem im Normalzustande befindlichen Atom zugeführt werden muß, um ein *bestimmtes äußeres Elektron von einer Bahn mit großer Bindungsenergie und kleinstmöglicher Hauptquantenzahl auf die verschiedenen möglichen Bahnen mit kleinerer Bindungsenergie und im allgemeinen größeren Hauptquantenzahlen zu heben*. Diese Energie ist natürlich um so größer, je kleiner die Bindungsenergie und je größer die Hauptquantenzahl des Elektrons im angeregten Zustande ist. Bei den Röntgentermen dagegen ist die Höhe der verschiedenen Niveaus bestimmt durch die Energie, die einem im Normalzustande befindlichen Atom zugeführt werden muß, um *die verschiedenen, im Atom verschieden fest und mit verschiedenen Hauptquantenzahlen gebundenen Elektronen aus dem Atomverbande abzutrennen, und diese Energie ist um so größer, je fester die Bindung des betreffenden Elektrons, d. h. je kleiner seine Hauptquantenzahl ist*. Deshalb liegen für die Röntgenspektren die Terme mit kleinen Hauptquantenzahlen am höchsten und die mit großen Quantenzahlen am niedrigsten, gerade umgekehrt wie bei den optischen Spektren. Die Hauptquantenzahl des springenden Elektrons nimmt bei den Röntgenspektren stets, bei den optischen Spektren im allgemeinen ab, während aber bei diesen der durch den Sprung des Elektrons entstehende Endzustand auch durch eine kleinere Quantenzahl charakterisiert ist, entsteht umgekehrt bei den Röntgenspektren ein Zustand, dem eine höhere Quantenzahl zuzuordnen ist, nämlich die, die das Elektron vor und nicht nach dem Sprunge hat. Das liegt daran, daß ein Röntgenniveau nicht durch das Vorhandensein, sondern das Fehlen eines Elektrons bestimmt ist.

Der Zusammenhang zwischen den Röntgenniveaus und den optischen Niveaus. Wir können den Unterschied zwischen Röntgenniveaus und solchen der optischen Spektren auch so ausdrücken: Die Höhe der optischen Niveaus über dem Normalzustande entspricht den Anregungsspannungen des Atoms, und *nur die Grenze der Niveau-(Term-)Folgen entspricht einer Ioni-*

sierungsspannung. Dagegen entsprechen *sämtliche Röntgenniveaus Ionisierungsspannungen*, die um so größer sind, je tiefer im Innern des Atoms das Elektron sitzt, das wir abtrennen. Ihr Betrag für Wolfram kann in den Fig. 121—124, II an der links angebrachten Skala in Kilovolt abgelesen werden. Die Ionisierungsspannung im gewöhnlichen Sinne, die also als Grenzwert der Anregungsspannungen erscheint, ist die kleinste der möglichen Ionisierungsspannungen des Atoms. Auch sie muß also einem bestimmten Röntgenniveau entsprechen. Welches Niveau das ist, hängt von der Atomnummer des betreffenden Elementes ab. Die Zahl der Röntgenniveaus ist ja nicht beliebig groß, sondern maximal gleich der Zahl der tatsächlich vorhandenen Elektronengruppen, die den verschiedenen Symbolen $n_{l,j}$, also den Stoner-Main Smithschen Untergruppen, entsprechen. Mit wachsender Atomnummer nimmt also die Zahl der Röntgenniveaus zu. Bei Helium sind nur die K -Elektronen vorhanden. Infolgedessen ist das der Ionisierung des He-Atoms entsprechende Niveau identisch mit dem K -Niveau. Bei Neon z. B. sind nur K - und L -Elektronen vorhanden und entsprechend auch nur das K - und die drei L -Niveaus des Röntgenniveauschemas möglich. Die Ionisierungsspannung des Neonatoms im gewöhnlichen Sinne ist dann also identisch mit dem tiefsten, dem L_1 -Niveau des Röntgenspektrums dieses Atoms. Tatsächlich führt eine Extrapolation der aus den Röntgenspektren bei höheren Atomnummern Z erhaltenen Werte für die L_1 -Absorptionsbandkanten bis nach $Z = 10$ gerade auf den bekannten Wert der Ionisierungsspannung des Neon. Mit wachsendem Z kommen in den Röntgenspektren neue Niveaus zum Vorschein. Dabei gelingt es aber nicht immer, alle zu beobachten, die theoretisch zu erwarten wären, weil die Linien, die zur Festlegung der tiefen Röntgenniveaus geeignet sind, häufig in das schwer beobachtbare Gebiet der sehr weichen Röntgenstrahlen oder in das Zwischengebiet zwischen Röntgenwellen und extrem ultravioletten optischen Wellen fallen. Trotzdem bestätigen aber, worauf wir hier nicht näher eingehen wollen, neuere Untersuchungen vollauf das nach den Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems zu erwartende Neuerscheinen von Röntgenniveaus mit wachsender Atomnummer. Von Cu ab oder mindestens bei Elementen, die gleich auf Cu folgen, sind entsprechend der voll aufgefüllten Schale der dreiquantigen Elektronen sämt-

liche fünf M -Niveaus vorhanden; bei Wolfram, dem speziell unsere Niveaufiguren gelten, sind, da es hinter den seltenen Erden steht, sämtliche sieben N -Niveaus, die der Abtrennung der vierquantigen Elektronen entsprechen, vorhanden, und auch die O -Niveaus sind entsprechend der in der Bildung befindlichen Schale der fünfquantigen Elektronen schon teilweise ausgebildet. Tatsächlich sollte¹ auch schon als vermutlich tiefstes, der kleinsten Ionisierungsspannung entsprechendes Niveau ein der Abtrennung eines sechsquantigen Elektrons zuzuordnendes P -Niveau (P als weitere Folge der Reihe K, L, M, N, O) vorhanden sein. Unter diesem liegen dann die optischen Terme, deren tiefster dem Normalzustand entsprechend natürlich wieder zusammenfällt mit dem Nullniveau der Niveaufiguren 121–124 II.

§ 2. Die Größe und die Frequenzdifferenz der Röntgenterme.

Das Moseleysche Gesetz. Um weitere Beziehungen verstehen zu können, die zwischen den optischen Spektren und den Röntgenspektren bestehen, müssen wir kurz die Gesetzmäßigkeiten besprechen, die für die Größe der Röntgenterme in Abhängigkeit von der Atomnummer Z gelten. Wir erläutern dieselben an Hand der Fig. 125, II, die wir einer bekannten Arbeit von BOHR und COSTER² entnehmen. In dieser sind als Abszissen die

Atomnummern Z und als Ordinaten die Werte $\left| \frac{\nu}{R} \right|$ für die Frequenzen ν der Absorptionsbandkanten oder, was dasselbe ist, der Röntgenterme aufgetragen. Wir sehen, daß, abgesehen von Abweichungen, die für die K -, L - und M -Terme klein sind und auf

die wir hier nicht eingehen wollen, die Größen $\left| \frac{\nu}{R} \right|$ lineare Funktionen der Atomnummer sind. Diese Abhängigkeit, die als *das Moseleysche Gesetz*³ bekannt ist, können wir also darstellen durch eine Formel der Form

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \sqrt{d} \cdot (Z - s) \quad (19a)$$

$$\text{oder} \quad \nu = R \cdot d(Z - s)^2, \quad (19b)$$

¹ Vgl. hierzu F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, S. 160.

² N. BOHR u. D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 342. 1923.

³ Das ursprüngliche Moseleysche Gesetz bezog sich nicht auf die Terme, sondern auf die Frequenzen der Linien.

wobei d und s zwei Konstanten sind, von denen für jeden Term der Wert von d durch die Neigung der betreffenden Geraden der Fig. 125, II und der Wert von s durch die Strecke bestimmt ist, die die Gerade auf der Abszissenachse abschneidet. Wir sehen, daß der Hauptunterschied zwischen dem K -, den L -, den M - usw. Niveaus in der verschiedenen Neigung der Geraden liegt, und wenn wir die Werte von d für die verschiedenen Niveaus grob bestimmen, so finden wir, daß d für das K -Niveau ungefähr gleich 1, für die L -Niveaus ungefähr gleich $\frac{1}{4}$, für die M -Niveaus ungefähr gleich $\frac{1}{9}$ ist, und das führt dazu, anzunehmen, daß d allgemein den Wert $d = \frac{1}{n^2}$ hat, wo n wieder die Hauptquantenzahl der Elektronschale ist, aus der ein Elektron entfernt wird. Unsere Gleichung (19b) nimmt also die Form an

$$\nu = \frac{R}{n^2} (Z - s)^2, \quad (19c)$$

und hieraus erkennen wir, daß die Energie $h \cdot c \cdot \nu$, die zur *Abtrennung eines Elektrons der Hauptquantenzahl n* aus dem Inneren eines Atoms mit der Kernladung Z aufgewendet werden muß, grob gerechnet denselben Wert hat wie *die Abtrennungsarbeit eines einzelnen Elektrons, das sich im Coulombschen Felde einer punktförmigen Ladung von $(Z - s)$ Elementareinheiten bewegt*. Die Bedeutung der Konstanten s ist also folgende: sie gibt an, um welchen Betrag die tatsächlich vorhandene *positive Ladung $e \cdot Z$* vermindert erscheint durch die Anwesenheit der inneren Elektronen des Atoms, die eine *abschirmende Wirkung* auf das vom Kern ausgehende Kraftfeld ausüben. Wir erwarten demnach, daß die *Abschirmungskonstante s* um so größer sein wird, je weiter außen die *Bahn des abzutrennenden Elektrons* verläuft, d. h. je höher seine Hauptquantenzahl n ist. Wir erkennen aus Fig. 125, II, daß für das K -Niveau s nahezu gleich 1 ist, daß also auf ein K -Elektron lediglich das zweite K -Elektron eine abschirmende Wirkung ausübt. Für die L -Niveaus ergibt sich, wenn wir s aus den mittleren Teilen der Kurven extrapolieren, wo die Störungen, die bei kleinen Atomnummern auftreten, gering geworden sind, etwa der Wert 8–10, was mit der Auffassung übereinstimmt, daß außer den zwei K -Elektronen auch etwa sieben L -Elektronen auf die Bindung des abzutrennenden L -Elektrons abschirmend wirken. Auch für die M - und N -Elektronen ergeben sich Werte, die sich mit den

auf Grund der Abschirmungsvorstellung zu erwartenden Werten in Einklang bringen lassen.

Wir wollen nun unser Augenmerk richten auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Geraden, die zu Elektronen derselben Hauptquantenzahl gehören. Betrachten wir in Fig. 125, II die Abstände benachbarter Kurven in Abhängigkeit von Z , so sehen wir, daß sich zwei charakteristische Fälle unterscheiden lassen. Entweder verlaufen benachbarte Geraden *in konstantem Abstand parallel zueinander*, oder *der Abstand wächst mit wachsender Kernladungszahl*. Je nach diesem Abstandsgesetz können wir also die Niveaus in zwei Gruppen von Paaren zusammenordnen. Zur ersten Gruppe gehören folgende Paare: $L_3 L_2$, $M_5 M_4$, $M_3 M_2$, $N_7 N_6$, $N_5 N_4$, $N_3 N_2$, $O_9 O_8$, $O_7 O_6$; zu der anderen Gruppe gehören die Paare $L_2 L_1$, $M_4 M_3$, $M_2 M_1$, $N_6 N_5$, $N_4 N_3$, $N_2 N_1$, $O_8 O_7$, $O_6 O_5$.

Das irreguläre oder Abschirmungs-Dublett. Das Gesetz, das in dem parallelen Verlauf der Kurven zum Ausdruck kommt, wollen wir zuerst behandeln. Da die Neigung zweier solcher Geraden dieselbe ist, haben sie *denselben Wert der Konstanten d* in Gleichung (19b), der, wie wir gesehen haben, ungefähr gleich $\frac{1}{n^2}$ ist. Parallele Kurven schneiden aber auf der Abszissenachse verschiedene Stücke ab, sie unterscheiden sich also durch die Werte von s . Nennen wir die Abschirmungskonstante für das erste zu einem solchen Paare gehörige Niveau s_1 und für das zweite s_2 , so ist

$$\nu_1 = \frac{1}{n^2} R (Z - s_1^2), \quad (20^a)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{n^2} R (Z - s_2^2), \quad (20^b)$$

also

$$\sqrt{\frac{\nu_1}{R}} - \sqrt{\frac{\nu_2}{R}} = \frac{s_2 - s_1}{n} = \text{konst.} \quad (21)$$

Der *konstante vertikale Abstand zwischen zwei Geraden*, die ein solches Paar bilden, ist also gleich *der Differenz der Abschirmungskonstanten dividiert durch die Hauptquantenzahl*. Dies Gesetz ist zuerst von G. HERTZ erkannt worden. Zwei Niveaus, die zu einem solchen Paare gehören, bilden ein „Abschirmungsdublett“ oder ein „irreguläres Dublett“ (im Gegensatz zu dem regulären Dublett, das wir sogleich kennenlernen werden).

Sehen wir zu, *welche Niveaus* es sind, die solche Paare bilden, und *welche Dublettermsymbole* wir ihnen nach den vorangegangenen Überlegungen zuzuordnen haben, so bemerken wir, daß es gerade solche Niveaus sind, die *um eine Einheit verschiedenes l , aber denselben Wert von j haben* (siehe Fig. 125, II), wie z. B. $L_3 = 2^2S_{\frac{3}{2}}$ und $L_2 = 2^2P_{\frac{1}{2}}$. Wir müssen also annehmen, daß die Abschirmungskonstanten s eine Funktion der Quantenzahl l sind, und zwar ist s um so kleiner, je kleiner l ist. Das ist auch im Einklang mit der Modellvorstellung, daß die Bahnen der Elektronen um so gestrecktere Ellipsen sind und dem Kern um so näher kommen, je kleiner l ist. Daß dadurch die abschirmende Wirkung der Elektronen entsprechend kleiner wird, versteht sich von selbst.

Das reguläre Dublett. Betrachten wir die zweite Gruppe von Niveaupaaaren, so sehen wir in Fig. 125, II z. B. an dem Verhalten von L_2 und L_1 , aber auch bei allen entsprechenden anderen Paaren, daß die beiden Niveaus bei kleinen Werten von Z praktisch zusammenfallen, daß aber dann mit wachsendem Z der Abstand stark zunimmt. Das Gesetz, das dieser Abstandsänderung zugrunde liegt, tritt deutlich in Erscheinung, wenn wir die Differenzen $\Delta\nu$ für zwei zu einem solchen Paare gehörigen Niveaus bilden und nun $\left| \frac{\Delta\nu}{R} \right|$ als Funktion von Z auftragen. Dann ergibt sich, wie z. B. Fig. 27, I für das Niveaupaar $L_2 L_1$ zeigt, eine gerade Linie, die nur bei großen Werten von Z eine schwache Krümmung zeigt. Es ist also, und das gilt für die übrigen Niveaupaaare genau so wie für $L_2 L_1$,

$$\Delta\nu = a' R \cdot (Z - \sigma)^4. \quad (22)$$

Hierin ist a' eine Konstante, deren Wert wieder durch die Neigung der Geraden in Fig. 27, I bestimmt ist, und σ *eine neue Abschirmungskonstante*, deren Wert wir für das Niveaupaar $L_2 L_1$ aus dem Abschnitt der Geraden auf der Abszissenachse zu $\sigma = 3,5$ ermitteln können. Zwei Niveaus, deren Abstand nach diesem Gesetz variiert, bilden ein sog. „*reguläres Dublett*“.

Die vollständige Formel für die Größe der Röntgenterme. Fragen wir nicht nur nach den Differenzen der Terme, sondern auch nach ihren Absolutwerten, so werden wir auf Grund des Gesetzes über die Aufspaltungen der Terme dazu geführt anzu-nehmen, daß die einfache bisher verwendete Moseleysche Formel

für die Terme zu ergänzen ist durch ein Zusatzglied, das der vierten Potenz von $(Z - \sigma)$ proportional ist. Wir schreiben also statt (19c)

$$\nu = \frac{R}{n^2} (Z - s)^2 + R \cdot d'' \cdot (Z - \sigma)^4. \quad (23)$$

Da zwei Niveaus, die zu einem regulären Dublett gehören, wie Fig. 125, II zeigt, mit abnehmendem Z zusammenlaufen, also dasselbe Stück auf der Abszissenachse abschneiden und also

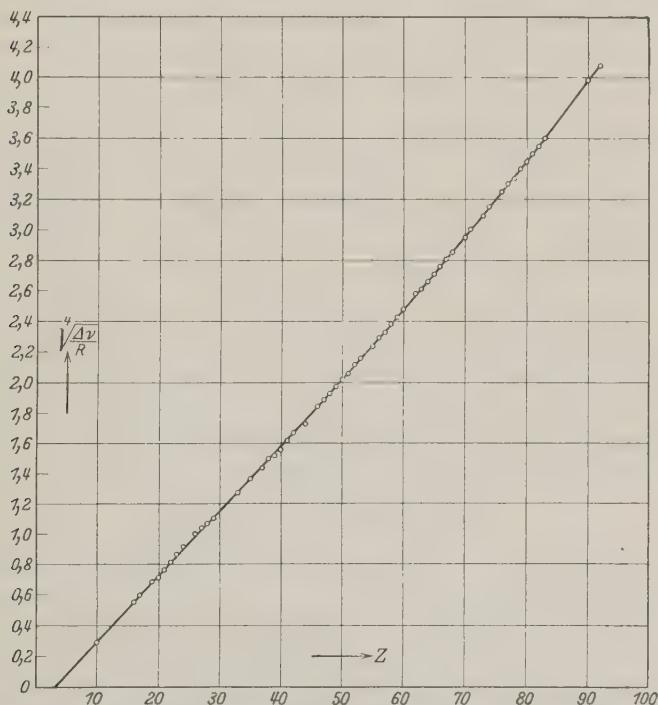


Fig. 27, I. Das Gesetz der regulären Doublets für die Röntgenniveaus L_1 und L_2 .

denselben Wert s haben, so ergibt sich tatsächlich das empirisch gefundene Gesetz (22) für die Differenz zweier zu einem regulären Dublett gehöriger Niveaus, wenn wir annehmen, daß der Wert von σ für beide Niveaus derselbe, aber der von d'' für beide Niveaus verschieden ist. Auch das Gesetz der irregulären Doublets bleibt bei dieser verschärften Form des Termwertes in erster Annäherung

bestehen, wenn wir bedenken, daß das zweite Glied der Formel (23) klein ist gegen das erste.

Eine theoretische Erklärung für die empirische Formel (23) hat zuerst SOMMERFELD gegeben. Er wies darauf hin, daß das zweite Glied der Formel (23) völlig analog ist dem zweiten Gliede, das in Formel (11) S. 15 zu dem einfachen Wasserstoffterm hinzukommt, wenn man den Einfluß der Relativität berücksichtigt. Infolgedessen wurde auch bei den Röntgentermen das zweite Glied der Formel (23) als Relativitätskorrektion gedeutet. Aus dieser Annahme läßt sich dann der Wert von d'' berechnen, und man erhält folgende Formel:

$$\nu = \frac{R}{n^2} (Z - s)^2 + \frac{R \alpha^2 (Z - \sigma)^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right). \quad (24)$$

Diese Formel stimmt mit Formel (11) überein, wenn man in (11) die geschweifte Klammer auflöst. Der einzige Unterschied ist der, daß in (24) statt Z die *abgeschirmten oder effektiven Kernladungszahlen* $Z - s$ und $Z - \sigma$ auftreten, die, was wesentlich ist, in den beiden Gliedern verschieden sind.

Bilden wir die Differenz zweier Terme, die ein reguläres oder, wie es SOMMERFELD auf Grund seiner Deutung nannte, ein „relativistisches Dublett“ bilden, so haben wir zu beachten, daß n , s und σ für zwei solche Terme denselben Wert haben, diese beiden Terme sich aber nach der relativistischen Auffassung durch die Werte von k unterscheiden. Es ist also

$$\Delta \nu = \frac{R \alpha^2}{n^3} (Z - \sigma)^4 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right). \quad (26)$$

Da $\Delta k = k_2 - k_1 = 1$ ist, so erhalten wir, wenn wir den größeren der beiden Werte, also $k_2 = k$ und demnach $k_1 = k - 1$ setzen,

$$\Delta \nu = \frac{R \alpha^2}{n^3} \frac{(Z - \sigma)^4}{(k - 1)k}. \quad (27)$$

Diese Formel ist wieder völlig analog zu Formel (13a) S. 16. Die Konstante d' unserer Formel (22) hat also den Wert

$$d' = \frac{\alpha^2}{n^3} \frac{1}{(k - 1)k}. \quad (28)$$

Die Formel (26) ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Übereinstimmung wird sogar insbesondere für große Werte von Z noch besser, wenn höhere, von der Theorie gegebene Korrektionsglieder berücksichtigt werden.

Aber eine Schwierigkeit ergibt sich sofort, wenn wir an Hand der Fig. 125, II feststellen, welche Niveaus ein reguläres oder relativistisches Dublett bilden. Wie wir sehen, sind es *nicht diejenigen, die sich*, wie wir nach der Formel (26) erwarten sollten, *durch das k , bzw. in unserer Bezeichnung das l , unterscheiden*, sondern diese bilden, wie wir schon festgestellt haben, ein irreguläres Dublett. Ein *reguläres* Dublett bilden vielmehr *diejenigen Niveaus, die, wie L_2 und L_1 , denselben Wert von l , aber verschiedene Werte von j haben*. Solche Niveaus unterscheiden sich nach der neuen Auffassung dadurch, daß die Rotationsimpulse der Elektronen, die im einen oder im anderen Falle abgetrennt werden, verschiedene Orientierung relativ zu ihrem Bahnimpuls haben. Die Energiedifferenz ist also nicht auf den Einfluß der Relativität, sondern wesentlich auf *die verschiedene magnetische Wechselwirkung zwischen den Rotationsimpulsen s und den Bahnimpulsen l der Elektronen* zurückzuführen, so daß wir die *regulären Dubletts* richtiger als „magnetische Dubletts“ zu bezeichnen haben. Obwohl die strenge Berechnung für den Fall der Röntgenterme noch aussteht, kann kaum ein Zweifel bestehen, daß wir, um die richtige Formel zu erhalten, denselben Übergang machen müssen, der bei der Theorie des Wasserstoffatoms von Formel (11) zu Formel (17) führt. Wir werden vermuten, daß die Frequenz eines Röntgenterms bei Berücksichtigung sowohl der Relativität wie auch der Rotation der Elektronen gegeben ist durch die halbempirische Formel¹

$$\nu = \frac{R}{n^2} (Z - s)^2 + \frac{R \alpha^2 (Z - \sigma)^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right). \quad (29)$$

Für die Berechnung der Frequenzdifferenz zweier Niveaus, die ein reguläres Dublett bilden, haben wir nun bei Festhaltung von n , s und σ für j die beiden Werte einzusetzen, die aus der Klassifikation der Röntgenterme als Dubletts folgen. Diese beiden Werte sind für ein bestimmtes l gleich $l - \frac{1}{2}$ und $l + \frac{1}{2}$. Für die Frequenzdifferenz des regulären Dubletts erhalten wir also

$$\Delta \nu = \frac{R \alpha^2}{n^3} \frac{(Z - \sigma)^4}{l \cdot (l + 1)}. \quad (30)$$

und diese Formel stimmt genau mit (27) überein, wenn wir bedenken, daß $l = k - 1$ ist. *Die neue theoretische Auffassung*

¹ Vgl. hierzu S. GOUDSMIT u. G. E. UHLENBECK, Physica Bd. 6. S. 273. 1926.

ist also mit der Erfahrung in derselben guten Übereinstimmung, hat aber den Vorzug, auch im Einklange zu sein mit der Zuordnung der Quantenzahlen, die sich logisch aus der Deutung der Röntgenterme als Dubletterme ergibt.

Achtes Kapitel.

Die Größe und Frequenzdifferenz der optischen Terme.

§ 1. Das Moseleysche Gesetz.

Die Analogie zwischen den Röntgentermen und den Termen der „stripped atoms“. Die weitgehende Analogie, die zwischen der Struktur der Röntgenspektren und der optischen Dublettspektren besteht, legt es nahe, zu vermuten, daß die *Gesetzmäßigkeiten, die wir für die Größe und Aufspaltung der Röntgenterme gefunden haben, auch in den optischen Spektren wiederzufinden sein müßten*. Da diese Gesetze sich sämtlich auf Abhängigkeiten von der Kernladungszahl beziehen, war eine derartige Nachprüfung erst möglich, als insbesondere durch die experimentellen Untersuchungen von BOWEN und MILLIKAN über die Spektren der „stripped atoms“ längere Folgen von Bogen- und Funkenspektren bekanntgeworden waren, aus denen die Energiewerte der Bindung desselben Elektrons bei gleichbleibender Zahl und Anordnung der übrigen Elektronen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl entnommen werden können. Bei solchen Spektren liegen nun in der Tat die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Röntgenspektren. Bei diesen ergibt sich eine klare Abhängigkeit der Termwerte lediglich von der Kernladungszahl deshalb, weil die Bindungsenergie eines inneren Elektrons außer durch die vom Kern ausgehenden Kräfte wesentlich nur beeinflusst wird durch die Einwirkung der anderen inneren Elektronen, deren Konfiguration sich, wenn die inneren Schalen abgeschlossen sind, abgesehen von einer gleichförmigen Kontraktion nicht mehr ändert. Die Konfiguration und auch die Zahl der äußeren Elektronen spielt für die Bindung der inneren

Elektronen eine um so geringere Rolle, je tiefer im Innern das abzutrennende Elektron sitzt. Deshalb ist die Geradlinigkeit im Moseleydiagramm der Röntgenterme am vollständigsten bei den *K*-Niveaus. Die bei *L*-, *M*-, *N*- und *O*-Niveaus immer stärker hervortretenden Knicke und Abweichungen vom geradlinigen Verlauf (s. Fig. 125, II) sind eben darauf zurückzuführen, daß auch der von Atom zu Atom wechselnde Einfluß der äußeren Elektronen sich um so stärker bemerkbar macht, je weiter außen das abzutrennende Elektron sitzt. Handelt es sich gar um die Bindung eines zur äußeren Schale selbst gehörigen Elektrons, so sind für die Abhängigkeit derselben von der Kernladungszahl keine einfachen Gesetze zu erwarten, wenn sich mit wachsendem *Z* gleichzeitig neue äußere Elektronen anlagern, die die Bindung des ins Auge gefaßten Elektrons stark beeinflussen. Betrachten wir aber nicht die neutralen Atome, sondern mit wachsendem *Z* die Ionen, bei denen das Elektron, dessen Bindung wir untersuchen wollen, immer das letzte ist, das sich an den Atomrumpf angelagert hat, so liegen die Verhältnisse tatsächlich ganz ähnlich oder gar noch günstiger wie bei den Röntgentermen, weil bei gleichbleibender Zahl und Konfiguration der übrigen Elektronen nur die Kernladungszahl die Bindungsenergie dieses Elektrons beeinflußt.

Das Moseleysche Gesetz bei den optischen Termen. Von dieser Überlegung ausgehend, werden wir zur *Prüfung einer evtl. Gültigkeit des Moseleyschen Gesetzes für die Terme der optischen Spektren* Figuren zeichnen, bei denen, genau wie bei den Röntgenspektren, als Abszissen die Kernladungszahlen und als Ordinaten die Werte $\sqrt{\frac{r}{R}}$ der gleichartigen Terme solcher Folgen von Bogen- und Funkspektren (wie Li I, Be II, B III, C IV) aufgetragen sind, die wir auch früher in den Termfiguren zusammengefaßt haben. Dies ist für das bisher vorliegende Material in den Fig. 126, II bis 139, II geschehen¹. Wie ein Blick auf diese Figuren zeigt, ist *das Moseleysche Gesetz* tatsächlich in erster Annäherung stets und in den verschiedenen Einzelfällen mit mehr oder weniger großer Genauigkeit *erfüllt*. Fast sämtliche Verbindungslinien zu-

¹ Diese Figuren befinden sich zum größten Teile in den Originalarbeiten, die unter den Niveaufiguren der einzelnen Spektren angegeben sind. Sie sind hier, in einheitlichem Maßstabe umgezeichnet, zusammengestellt.

sammengehöriger Punkte sind nahezu gerade Linien. Wir sehen, daß das Moseleysche Gesetz nicht nur für die Dublettspektren der ersten und dritten Vertikalreihe des periodischen Systems gilt, sondern, wie Fig. 128, 131 und 135, II zeigen, auch für die Singulett-Triplettspektren der zweiten Vertikalreihe. Daß dies so ist, braucht uns nicht zu verwundern, denn wenn auch hier außer dem zuletzt gebundenen Elektron, dessen stationäre Zustände durch die Werte der Terme charakterisiert werden, noch ein zweites Elektron außerhalb einer abgeschlossenen Schale gebunden ist, so bleibt doch dies Elektron bei allen den Zuständen, die wir hier betrachten, in derselben Quantenbahn und kann daher einen mit der Atomnummer spezifisch variierenden Einfluß auf die Bindung des letzten Elektrons nicht ausüben.

Die zweckmäßige Formulierung des Moseleyschen Gesetzes für optische Terme. Ehe wir zur Betrachtung der einzelnen Figuren übergehen, wollen wir noch eine allgemeine Bemerkung vorausschicken. Die *Gültigkeit des Moseleyschen Gesetzes*, wenigstens mit der Genauigkeit, die in der graphischen Darstellung zum Ausdruck kommt, *wird zur Selbstverständlichkeit für solche Terme, die innerhalb der Genauigkeit der Zeichnung wasserstoffähnlich sind.* Denn dann ist der Wert eines Termes

$$\nu = \frac{R \cdot Z_a^2}{n^2}$$

und

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a}{n}. \quad (31a)$$

Nun ist die äußere Kernladungszahl $Z_a = Z - p$, wo p die für eine Folge von Spektren wie Li I, Be II, B III, C IV konstante Zahl von Elektronen ist, die nach Abzug des einen Leuchtelektrons, dessen Quantenzustände das betreffende Spektrum entstehen lassen, in den Rümpfen der Atome bzw. Ionen vorhanden sind. Formel (31a) nimmt also die Form an

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - p}{n}, \quad (31b)$$

die zeigt, daß die *Abschirmungskonstante des Moseleyschen Gesetzes für solche Terme einfach gleich p ist.* Die Geraden, die im Moseleydiagramm solchen Termen entsprechen, schneiden also die Abszissenachse bei $Z = p$. Dieser Schnittpunkt liegt bei dem Wert von Z , der um *eine Einheit* kleiner ist als die Kernladungs-

zahl Z_I des Atoms, dessen Bogenspektrum I zu der betrachteten Folge von Spektren gehört. Aus diesem Grunde haben wir in den Fig. 126—139, II die Ordinatenachse immer an der Stelle $Z = p$ eingetragen, so daß nun die Geraden für vollkommen wasserstoffähnliche Terme, die in den Figuren als gestrichelte schräge Linien eingezeichnet sind, durch den Schnittpunkt der beiden Koordinatenachsen gehen.

Bei nicht wasserstoffähnlichen Termen erwarten und finden wir, daß die Abschirmungskonstanten, die wir aus dem Moseleydiagramm erhalten, von p mehr oder weniger abweichen. Da die meisten Terme größer sind als die entsprechenden Wasserstoffterme gleicher Hauptquantenzahl, ist die Abschirmungskonstante p' solcher Terme kleiner als p . Wir wollen setzen

$$p' = p - s_a,$$

wo s_a eine positive Größe und ein Maß für die Abweichung vom Wasserstoffterm ist. Formel (31b) geht also für solche Terme über in

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - p'}{n} = \frac{Z - p + s_a}{n}. \quad (31c)$$

Anstatt nun die für die Terme charakteristische Abschirmungsgröße p' anzugeben, die für die verschiedenen Folgen von Spektren erheblich variiert, erscheint es zweckmäßig, *die der Abschirmung entsprechende Korrektur nicht auf die Kernladungszahl Z , sondern auf die äußere Kernladungszahl Z_a zu beziehen* und, da $Z - p = Z_a$ ist, zu schreiben

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a + s_a}{n}. \quad (32)$$

Die Bedeutung von s_a können wir dann folgendermaßen ausdrücken:

Der Wert von s_a gibt an, um welchen Betrag die in großen Entfernungen vom Atomrumpf wirksame äußere Kernladungszahl Z_a für die dem betr. Term entsprechende Bahn des Leuchtelektrons dadurch vermehrt erscheint, daß es in solche Entfernungen vom Kern kommt, in denen die abschirmende Wirkung der Rumpfelektronen auf die Gesamtkernladungszahl Z nicht vollkommen ist.

Die s_a haben für die Mehrzahl der Folgen von Spektren Werte, die zwischen 0 und etwa 1,5 liegen. Negative Werte von s_a kommen nur ganz selten vor. Außerdem lassen sich die Werte von s_a aus unseren Figuren leicht ablesen. Sie sind nichts anderes als die

Abstände der Schnittpunkte der Moseleygeraden mit der Abszissenachse vom Schnittpunkt der Koordinatenachsen (siehe z. B. Fig. 127, 128 und 129, II, wo für einige Terme die Werte von s_a markiert sind).

Für wasserstoffähnliche Terme ist der Neigungswinkel α der Moseleygeraden gegen die Abszissenachse durch $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$ bestimmt. Da der Ordinatenmaßstab unserer Figuren doppelt so groß ist wie der der Abszissen, ist in diesen $\operatorname{tg} \alpha = \frac{2}{n}$. Es ist also für $n = 2$: $\alpha = 45^\circ$, für $n = 3$: $\alpha = 33^\circ 44'$ usw. Bei nicht wasserstoffähnlichen Termen kann, abgesehen von der s_a entsprechenden Parallelverschiebung der Moseleygeraden gegen die gestrichelten Geraden, auch eine Änderung der Neigung eintreten. Dann ist $\operatorname{tg} \alpha$ in unseren Figuren nicht mehr gleich $2/n$, sondern gleich $2/\bar{n}$, wo \bar{n} eine *neue effektive Quantenzahl* bedeutet, die mit der, die wir früher definiert und mit n^* bezeichnet haben, in keiner Weise identifiziert und verwechselt werden darf. Beide spielen für zwei verschiedene Abhängigkeiten der Termwerte eine analoge Rolle. $n - n^*$ ist nahezu konstant innerhalb einer Termfolge eines bestimmten Spektrums bei variablem n ; \bar{n} dagegen ist nahezu konstant für gleiche Terme (d. h. Terme mit den gleichen Quantenzahlen) verschiedener homologer Bogen- und Funkenspektren, die sich also durch den Wert von Z bzw. von Z_a unterscheiden. Solange also überhaupt noch ein geradliniger Verlauf im Moseleydiagramm vorhanden ist, werden wir als allgemeinste Beziehung für die Abhängigkeit eines Termwertes von Z bzw. Z_a erwarten:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a + s_a}{\bar{n}}. \quad (33)$$

Aber auch dieses Gesetz kann natürlich nur als eine erste Näherung betrachtet werden, da in Analogie zu den Röntgenspektren zu erwarten ist, daß bei Berücksichtigung der Termaufspaltung entsprechend verschiedenen Werten von j noch additive Glieder zu dem Termwert $\nu = \frac{R(Z_a + s_a)^2}{\bar{n}^2}$ hinzukommen, von denen wir aber zunächst wegen ihrer Kleinheit absehen können.

Das Moseleysche Gesetz bei der Bindung des 3., 4. und 5. Elektrons. Gehen wir zur Betrachtung der einzelnen Figuren über, so wollen wir Fig. 126, II zunächst überschlagen. Fig. 127, II, in der

die Spektren der Atome und Ionen mit 3 Elektronen dargestellt sind, zeigt, daß die erwarteten Gesetze außerordentlich gut erfüllt sind. Die Geraden für die Terme 2^2S und 2^2P laufen fast genau parallel zur gestrichelten Geraden $n = 2$. Das will vielleicht für die Terme 2^2P nicht viel besagen, da dieselben sehr wasserstoffähnlich sind. Dagegen sind die 2^2S -Terme völlig wasserstoffunähnlich, und die effektiven Quantenzahlen n^* ändern sich, wie man aus der früher besprochenen Fig. 99, II sieht, sehr stark von Element zu Element. Trotzdem ergibt sich im Moseleydiagramm eine Gerade. Für die hier behandelte Abhängigkeit sind eben nicht die effektiven Quantenzahlen n^* , sondern \bar{n} maßgebend, und \bar{n} ist für die 2^2S -Terme, ausweislich der fast genauen Parallelität zur gestrichelten Geraden $n = 2$, auch sehr nahezu gleich 2. Für die Konstante s_a der 2^2S -Terme können wir in Fig. 127, II aus dem Schnittpunkte der Moseleygeraden mit der Abszissenachse den ungefähren Wert $s_a = 0,2$ ablesen. Die Terme 3^2P und 3^2D sind schon so wasserstoffähnlich, daß sie in der Figur von der gestrichelten Geraden $n = 3$ kaum zu trennen sind. Aber auch die Gerade für die Terme 3^2S , die wieder stark von den Wasserstofftermen abweichen, läuft fast genau parallel zu den anderen Geraden. Für die Terme 3^2S wäre s_a etwa gleich 0,1.

Aus Fig. 128, II erschen wir, daß das Moseleysche Gesetz auch für die Singulett- und Tripletterme der Spektren mit zwei Valenzelektronen gilt. Sowohl die Geraden für die 2^1S - und 2^1P -Terme wie auch für die 3^3P -Terme laufen parallel zur gestrichelten Geraden $n = 2$. Dabei ist die Abweichung der 2^1S -Terme von der Wasserstoffähnlichkeit besonders groß, für sie entnimmt man aus der Fig. 128, II den ungefähren Wert $s_a = 0,6$. Für $n = 3$ haben wir nur die Geraden der Tripletterme gezeichnet, die 3^1D -Terme sind so wasserstoffähnlich, daß für sie der Unterschied zwischen den 3^3D -Termen in der Figur nicht mehr zum Ausdruck gebracht werden kann.

In Fig. 129, II in der die Dubletterme von B I, C II, N III und O IV dargestellt sind, ist es besonders interessant festzustellen, daß die Gerade für die tiefliegenden, sehr wasserstoffunähnlichen 2^2P -Terme (s_a ist etwa 0,5) noch nahezu parallel zu gestrichelter Linie $n = 2$ verläuft. Immerhin ist hier die Abweichung von der Parallelität auch in der Figur schon bemerkbar. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich der ungefähre Wert $\bar{n} = 1,9$.

Die Geraden für die dreiquantigen Terme verlaufen sehr nahezu parallel zur gestrichelten Geraden $n = 3$.

Die Bindung des 11., 12. und 13. Elektrons. Bei den Spektren der nächsten Periode, deren Moseleydiagramme in den Fig. 130, 131 und 132, II dargestellt sind, liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, so daß es sich wohl erübrigt, auf alle Einzelheiten einzugehen. Wir möchten nur auf einige Punkte hinweisen. Im allgemeinen ist der geradlinige Charakter der Kurven noch vorhanden, aber *es treten doch insbesondere bei den größten Termen leichte Krümmungen auf*, die beweisen, daß das Moseleysche Gesetz nicht mehr genau gilt. Auch die Neigung der Geraden weicht teilweise schon erheblich ab von der Neigung der gestrichelten Linien für die Wasserstoffterme. Dagegen bleiben die Geraden für Terme der gleichen Hauptquantenzahl unter sich noch immer annähernd parallel, was beweist, daß es noch einen Sinn hat, von einer Konstanten \bar{n} zu sprechen.

Überschneidungen der Moseleygeraden. Weiterhin möchten wir darauf aufmerksam machen, daß in den drei Figuren *Überschneidungen der Moseleygeraden für Terme verschiedener Hauptquantenzahl vorkommen*. Es überschneiden sich in allen drei Figuren die Geraden für $4S$ und $3D$ in der Weise, daß für die Spektren I stets die $\sqrt{\nu/\bar{R}}$ -Werte der $4S$ -Terme größer sind als die der $3D$ -Terme, während bei den höheren Funkenspektren das umgekehrte der Fall ist. Eine solche Überschneidung der Moseleygeraden bedeutet also, worauf wir schon bei der Besprechung der Zuordnung der Hauptquantenzahlen hingewiesen haben, daß *mit wachsender Kernladungszahl ein Wechsel in der Stärke der Bindung eines $4S$ - und $3D$ -Elektrons eintritt*. Wieso und wann ein solcher Fall möglich ist, ersieht man sehr deutlich aus dem Moseleydiagramm. Eine Überschneidung von Geraden, die Termen mit einer um eine Einheit verschiedenen Hauptquantenzahl entsprechen, kann bei normaler oder wenigstens annähernd normaler Neigung der Moseleygeraden nur dann vorkommen, wenn *das s_n der Terme mit der höheren Hauptquantenzahl besonders groß ist*. Das ist bei den S -Termen, die Tauchbahnen entsprechen, der Fall. Begünstigt wird das Eintreten einer Überschneidung bei den Elementen höherer Atomnummer weiterhin noch dadurch, daß bei diesen die Neigung der Moseleygeraden immer mehr in der Richtung *größerer Neigungswinkel* von dem normalen Werte

$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$ abweicht, und zwar um so stärker, je kleiner die Hauptquantenzahl ist. So sehen wir z. B. besonders deutlich in Fig. 131, II daß die Abweichung der Neigung der Moseleygeraden für die dreiquantigen Terme von der gestrichelten Geraden $n = 3$ wesentlich größer ist als die der Geraden für die Terme mit $n = 4$ von der entsprechenden gestrichelten Geraden. Andererseits zeigen die Kurven deutlich, daß *anomale Bindungsverhältnisse selbst bei starken Abweichungen der Moseleygeraden von der normalen Neigung und bei großen Werten der Abschirmungskonstanten s_a für genügend hohe Kernladungszahlen Z bzw. Z_a nicht mehr vorkommen können*. Mit wachsendem Z entfernen sich die Geradensysteme verschiedener Hauptquantenzahl immer mehr voneinander, so wie wir es ja auch bei der Fig. 125, II für die Röntgenterme deutlich sehen. Anomalitäten in der Bindung der Elektronen in der Weise, daß ein Elektron mit höherer Hauptquantenzahl fester gebunden ist als eines mit niederer, können also nur bei kleinen Werten von Z_a , d. h. bei solchen Elektronen vorkommen, die als letzte gebunden werden. Mit wachsender Kernladungszahl müssen sich solche Anomalitäten aber immer *von einem bestimmten Z an im Sinne der normalen Reihenfolge d. h. wachsenden Hauptquantenzahlen entsprechend regulieren*.

Die Bindung des 19. Elektrons. Während bei den bisher besprochenen Fällen Überschneidungen nur bei solchen Geraden vorkommen, die höheren Termen der betreffenden Spektren entsprechen, wird *eine Überschneidung der Moseleygeraden dann besonders bedeutsam, wenn es sich um die tiefsten Terme eines Spektrums handelt*. Diesen Fall erwarten wir erstmalig bei der nächsten Periode des periodischen Systems, wo es sich um die *Bindung des 19. Elektrons handelt*. Denn hier sind keine $3S$ - und $3P$ -Terme mehr möglich, die höher liegen als $3D$ und $4S$, und wenn diese sich, wie wir in Analogie zu ihrem Verhalten in der vorhergehenden Periode erwarten, überschneiden, so muß der besprochene Fall eintreten. Das entsprechende Moseleydiagramm ist in Fig. 133, II dargestellt. Wir sehen, wie tatsächlich *die Gerade für die Terme 3^2D für $Z = 19$ zunächst unter den Geraden für 4^2P und 4^2S beginnt, dann aber infolge ihrer größeren Steilheit diese beiden zwischen $Z = 19$ und 21 schneidet, so daß von $Z = 21$ an die Bindung des dreiquantigen Elektrons in einer D -Bahn stärker ist als die Bindung eines vierquantigen in einer S -Bahn*. Die

wichtigen Konsequenzen für die Entwicklung des periodischen Systems, die diese Überschneidung der Geraden für 3^2D und 4^2S deshalb hat, weil es sich hier um die Konkurrenz in der Ausbildung des Normalzustandes handelt, haben wir schon früher S. 135 bei Besprechung der Zuordnung der Hauptquantenzahlen eingehend erörtert. Wir möchten nur noch darauf hinweisen, daß sich die Abweichung der Neigung der Moseleygeraden von der Parallelität mit der gestrichelten Geraden gleicher Hauptquantenzahl noch wesentlich verstärkt hat. Wie die Figur zeigt, ist die Abweichung jetzt so stark geworden, daß *die Gerade für 3^2D (soweit man hier noch von einer Geraden sprechen kann) nahezu parallel ist zu der gestrichelten Geraden $n = 2$, während die Geraden für 4^2S und 4^2P jetzt nahezu der gestrichelten Geraden $n = 3$ parallel laufen*. Das heißt also, daß jetzt n *fast gleich $n - 1$ geworden ist*. Daß die Bindungsverhältnisse des Elektrons in der 3^2D -Bahn ganz anomal sind, zeigt auch die Tatsache, daß s_a negativ wird, wenn man seinen Wert von den Punkten bei $Z = 19$ und $Z = 20$ aus extrapoliert. Die merkliche Krümmung der Kurve für 3^2D , die sicher reell ist, deutet darauf hin, daß mit wachsendem Z die anomale Steilheit der Kurve immer mehr in die normale Neigung übergeht, die der Parallelität zur gestrichelten Geraden $n = 3$ entspricht.

Die Bindung des 37. Elektrons. Ganz analoge Verhältnisse finden wir bei der Bindung des 37. Elektrons vor, wofür die entsprechenden Moseleydiagramme in Fig. 134, II dargestellt sind. Hier überschneidet die Kurve für 4^2D mit wachsendem Z die beiden Kurven für 5^2P und 5^2S , was eben bedeutet, daß *das 37. Elektron von $Z = 39$ an im Normalzustande in einer 4D-Bahn gebunden wird und nicht mehr in einer 5S-Bahn wie bei $Z = 37$ und 38*. In Fig. 134, II macht sich noch stärker eine Krümmung der Kurve für 4^2D bemerkbar. Auch bei 5^2S und 5^2P ist eine solche deutlich feststellbar. Das zeigt, daß die einfache Abhängigkeit der Termwerte von der Kernladungszahl immer mehr ihre Gültigkeit verliert. Die Neigung ist nicht mehr konstant und weicht immer stärker von den als normal bezeichneten Werten ab. Für die Kurven 5^2S und 5^2P ändert sie sich von ungefähre Parallelität zur gestrichelten Geraden $n = 3$ im linken Teil zwischen $Z = 37$ und 38 zur ungefähren Parallelität zur gestrichelten Geraden $n = 4$ im rechten Teil zwischen $Z = 39$ und 40.

Die 4^2F -Terme ergeben noch eine normale Gerade, was aber wenigstens für $Y\ III$ und $Zr\ IV$ deshalb wenig besagt, weil diese Termwerte gerade so angenommen sind, daß sich ein gerader Verlauf im Moseleydiagramm ergibt.

Die Bindung des 55. Elektrons. Über die Bindung des 55. Elektrons geben die Spektren Cs I, Ba II, La III, Ce IV, Pr V Auskunft. Von diesen sind nur die beiden ersten mit genügender Vollständigkeit bekannt, um die Terme festzulegen. Von den drei anderen haben GIBBS und WHITE¹ die Grundglieder der Hauptserien gefunden, so daß sich das Moseleydiagramm Fig. 135, II für die Terme 6^2S und 6^2P zeichnen läßt. Man erkennt auch hier wieder die ziemlich starke Krümmung. Die 5^2D -Terme sind nur bei Cs I und Ba II bekannt, aber die Extrapolation der steil ansteigenden Geraden zeigt deutlich, daß *zwischen Ba und La die Kurve für 5^2D auch die für 6^2S überschneiden wird*, nachdem sie zwischen Cs und Ba schon die Kurve für 6^2P überschritten hat. Es ist also zu erwarten, daß bei La ($Z = 57$) das 55. Elektron in einer 5^2D -Bahn gebunden wird. Wie die Verhältnisse sich bei noch höheren Kernladungszahlen gestalten, darüber gibt das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial keine Auskunft. Nach den Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems ist zu erwarten, daß von Ce ($Z = 58$), der ersten seltenen Erde, an das 55. Elektron weder in einer 6^2S - noch in einer 5^2D -, sondern in einer 4^2F -Bahn gebunden wird. Für Cs liegt der 4^2F -Term, wie Fig. 135, II zeigt, noch ganz normal auf der gestrichelten Geraden für $n = 4$. Man muß nun erwarten, daß sich die weiteren Punkte anomal hoch legen, so daß die Kurve für 4^2F noch vor $Z = 58$ die Kurven für 6^2P , 6^2S und 5^2D überschritten hat.

Die Bindung des 29., 30., 47. und 79. Elektrons. Über die Fig. 136, 137, 138 und 139, II, die die Moseleydiagramme für die Bindung des 29., 30., 47. und 79. Elektrons darstellen, ist nicht mehr viel zu sagen. Die Beobachtungsergebnisse sind auch teilweise noch nicht sicher genug begründet, um weitgehende Schlüsse zu gestatten. Immerhin sieht man, daß die Kurven für die größten S -, P - und D -Terme nahezu der gestrichelten Geraden $n = 3$ parallel laufen, was, da die Hauptquantenzahlen von Fig. 136, II und 137, II zu Fig. 138, II und weiterhin zu Fig. 139, II um je eine Einheit wachsen, bedeutet, daß die *Differenz $n - \bar{n}$ bei Bindung des 29. und*

¹ R. C. GIBBS u. H. E. WHITE, Proc. Nat. Acad. Bd. 12, S. 551. 1926.

30. Elektrons etwa gleich 1, beim 47. Elektron etwa gleich 2 und beim 79. Elektron etwa gleich 3 ist. Die Kurve für die 4^2D -Terme in Fig. 136, II fällt für Cu I und Zn II noch fast genau mit der gestrichelten Geraden $n = 3$ zusammen, biegt dann aber nach unten ab und nähert sich der Parallelität mit der Geraden $n = 4$, wie es der Hauptquantenzahl $n = 4$ entspricht. Analoges gilt von den 5^2D - und 6^2D -Termen der Fig. 138 und 139, II.

Die F -Terme bleiben wasserstoffähnlich und fallen fast genau mit der gestrichelten Geraden $n = 4$ zusammen. Jedoch hat in Fig. 139, II der tiefste F -Term entsprechend unserer Zuordnung die Hauptquantenzahl $n = 5$, die um eine Einheit höher ist als der Wert $n = 4$ der gestrichelten Geraden, mit der die $\sqrt{\nu/R}$ -Werte nahe zusammenfallen. Es ist dies die Diskrepanz, auf die wir schon früher hingewiesen haben. Aber wenn wir beachten, daß in Fig. 139, II die Kurve für 6^2D , die zunächst mit der gestrichelten Geraden für $n = 3$ fast genau zusammenfällt, mit wachsendem Z zusehends von derselben nach unten abbiegt, so wird man es nicht für unmöglich halten, daß bei noch größeren Werten von Z ein ähnliches Verhalten sich auch bei den 5^2F -Termen einstellt.

Das Moseleysche Gesetz für He I und Li II. Wie wir gesehen haben, ist die Gültigkeit des Moseleyschen Gesetzes in den meisten Fällen nur als eine grobe erste Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse anzusehen. Die Abweichungen werden dabei um so größer, je größer die Kernladungszahlen der betrachteten Atome sind. Dagegen zeigen die Fig. 127, 128 und 129, II, daß für kleines Z die Genauigkeit, mit der das Moseleysche Gesetz gilt, mindestens gleich der Zeichengenauigkeit dieser Figuren ist. Man kann daher erwarten, daß das Moseleysche Gesetz für die Spektren He I und Li II mit großer Genauigkeit erfüllt ist. Allerdings ist hier die Möglichkeit zu einer strengen Prüfung deshalb nicht gegeben, weil bisher nur diese beiden, zu einer Folge gehörigen Spektren bekannt sind und sich im Moseleydiagramm durch zwei Punkte natürlich stets eine gerade Linie mit beliebiger Genauigkeit ziehen läßt. Aber der Verlauf dieser Geraden, die wir in Fig. 126, II für einige der zwei-, drei- und vierquantigen Terme eingetragen haben, zeigt doch, daß dieselben alle die Eigentümlichkeiten haben, die wir bei Gültigkeit des Moseleyschen Gesetzes erwarten. Die Geraden für gleiches n laufen fast genau parallel zueinander und zu der entsprechenden gestrichelten Geraden. Dabei

zeigen sich aber schon bei der Genauigkeit, mit der die Geraden sich in Fig. 126, II zeichnen lassen, Abweichungen von der strengen Parallelität, die zwar klein, aber doch größer sind, als daß sie etwa durch Ungenauigkeit in der Bestimmung der Termwerte erklärt werden könnten. Denn in beiden Spektren sind Serien bis zu relativ hohen Gliedern bekannt, aus denen sich die Termwerte mit großer Genauigkeit berechnen lassen. Es liegt nun nahe nachzuprüfen, ob *in diesen Abweichungen bestimmte Gesetzmäßigkeiten* zu bemerken sind. Hierzu reicht aber die Genauigkeit einer Zeichnung nicht aus und wir müssen eine tabellarische Zusammenstellung zu Hilfe nehmen.

Tabelle 10.

Symbol	Termwert in cm^{-1}		n^*		τ_c	s_n
	He I	Li II	He I	Li II		
2 s	38454,71	134033	1,6892	1,8096	1,9486	0,1536
3 s	15073,87	55318	2,6979	2,8169	2,9465	0,0921
4 s	8012,53	30097	3,7005	3,8188	3,9449	0,0661
5 s	4963,63	18895	4,7016	4,8196	4,9495	0,0527
2 p	29223,4	115806	1,9377	1,9468	1,9561	0,0095
3 p	12746,08	50578	2,9340	2,9459	2,9571	0,0079
4 p	7093,59	28182	3,9329	3,9464	3,9601	0,0069
5 p	4509,96	17938	4,9324	4,9465	4,9608	0,0058
3 S	13445,23	51300	2,8567	2,9244	2,9967	0,0490
4 S	7369,82	28484	3,8585	3,9254	3,9947	0,0353
5 S	4646,52	18087	4,8594	4,9261	4,9948	0,0278
2 P	27175,17	108264	2,0094	2,0135	2,0176	0,0041
3 P	12100,56	48328	3,0112	3,0136	3,0160	0,0016
4 P	6817,21	27244	4,0118	4,0137	4,0156	0,0009
5 P	4367,45	17440	5,0128	5,0167	5,0206	0,0015

In Tabelle 10 geben wir diese für die *s*- und *p*-Terme des Ortho- und Parsystems. In der ersten Kolonne steht das Termsymbol (kleine Buchstaben für das Ortho-, große für das Parsystem), dann folgen die Termwerte. In der dritten Kolonne geben wir die Werte der gewöhnlichen effektiven Quantenzahl $n^* = \sqrt{\frac{R \cdot Z_a}{\nu}}$ für He I und Li II. Man erkennt hier die charakteristische Eigenschaft von n^* , innerhalb einer Termfolge eines Spektrums von Term zu Term um je eine Einheit zu wachsen.

Die Werte von n^* sind für gleiche Terme von He I und Li II verschieden, und zwar sind die Werte von n^* für Li II durchweg größer. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den n^* -Werten von He I einerseits und Li II andererseits ist aber nicht ohne weiteres erkennbar.

In der letzten Kolonne geben wir die Werte von \bar{n} und s_a , die sich aus der Formel

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a + s_a}{\bar{n}}$$

leicht berechnen lassen. Wenn wir hier zunächst die Werte vergleichen für Terme derselben Hauptquantenzahl also z. B. $3s$, $3p$, $3S$, $3P$, so sehen wir, daß diese sich nicht nur durch die verschiedenen Werte von s_a unterscheiden, was der zu erwartenden Parallelverschiebung der Moseleygeraden entspricht, sondern daß auch die Werte von \bar{n} nicht stark, aber doch unverkennbar verschieden sind. Das bedeutet *verschiedene Neigung der Moseleygeraden gleicher Hauptquantenzahl*. Diese Abweichungen sind aber insofern gesetzmäßig, als *Terme, die zu einer Termfolge gehören, Werte von \bar{n} haben, die mit wachsendem n wieder, wie die Werte n^* , um je eine Einheit wachsen*, und zwar ist dies Gesetz zum mindesten mit derselben Genauigkeit erfüllt, wie das entsprechende Gesetz für n^* . Es gilt — und das ist ein für die sogleich zu besprechende Anwendung wesentlicher Punkt — auch für die Terme *kleiner* Hauptquantenzahl, wo die Werte von n^* häufig starke Abweichungen von dem Sprung um genau eine Einheit zeigen. Wir sehen z. B., daß für die Terme $2s$ und $3s$ diese Abweichungen für n^* in der zweiten, für \bar{n} dagegen erst in der dritten Stelle hinter dem Komma liegen.

Wir möchten nochmals auf eine Eigentümlichkeit der \bar{n} -Werte hinweisen, die wir schon bei Behandlung der anderen Spektren kennengelernt haben, die aber hier besonders deutlich in die Erscheinung tritt. Wie wir aus Tabelle 10¹ ersehen, laufen für die verschiedenen Termfolgen die Differenzen $n - n^*$ und $n - \bar{n}$ keineswegs parallel. Vielmehr sind für die s - und S -Terme, die große Differenzen $n - n^*$ haben, die Differenzen $n - \bar{n}$ von derselben Größenordnung wie für die p - und P -Terme. Besonders auffallend ist hier der ganz geringe Wert der Differenz $n - \bar{n}$ für die S -Terme. *Die Wasserstoffunähnlichkeit dieser Terme kommt bei dieser Art der Darstellung eben nicht in den \bar{n} -, sondern in*

den s_a -Werten zum Ausdruck, die natürlich für die s - und S -Terme wesentlich größer sind als für die p - und P -Terme. Interessant ist es auch, festzustellen, daß für die P -Terme, die, was in den Spektren sehr selten vorkommt, kleiner sind als die entsprechenden Wasserstoffterme, die Werte $n - n^*$ kleiner sind als die Werte $|n - \bar{n}|$, während es bei allen anderen Termen umgekehrt ist. Die Tatsache, daß auch die Werte $n - n$ negativ sind, was im Moseleydiagramm einer Neigung der Geraden entspricht, die kleiner ist als die der entsprechenden gestrichelten Geraden, hat zur Folge, daß trotzdem die Werte von s_a positiv werden, was man entsprechend der Definition von s_a stets erwarten sollte.

Der empirische Befund, daß innerhalb einer Termfolge die Differenzen $n - \bar{n}$ sehr weitgehend konstant sind, setzt uns nun in den Stand, die *bisher unbekannten tiefen Terme 2S und 1S des Li II-Spektrums* mit erwartungsgemäß größerer Genauigkeit zu berechnen, als das durch Schätzung der n^* -Werte möglich ist. Wie wir schon bemerkt haben, ist \bar{n} für die S -Terme sehr nahezu gleich n . Wir werden also einen Fehler machen, der vermutlich kleiner als 1% ist, wenn wir zur Berechnung von 2S und 1S die Werte $\bar{n} = 2,000$ und $\bar{n} = 1,000$ zugrunde legen. Die erforderlichen Werte von s_a erhalten wir dann aus der Kenntnis des entsprechenden He-Termes. Es ergibt sich

$$\text{für } 2S \quad s_a = 0,0806$$

$$\text{für } 1S \quad s_a = 0,3443.$$

Nun können wir aus

$$\nu = \frac{R(2 + s_a)^2}{\bar{n}^2}$$

die Werte der Li II-Terme berechnen. Wir erhalten

$$2S = 118\,750 \text{ cm}^{-1}$$

$$1S = 603\,040 \text{ cm}^{-1}.$$

Nach einer ähnlichen Methode, auch unter Benutzung des Moseleyschen Gesetzes, ist der Wert des 1S-Terms von Li II von PAULING¹ geschätzt worden. PAULING setzt die Energie zu Abtrennung beider Elektronen bei Helium oder heliumähnlichen Ionen gleich

$$W = \frac{2R\hbar \cdot (Z - s)^2}{n^2}.$$

¹ L. PAULING, Phys. Rev. Bd. 29; S. 285. 1927.

Aus dem für He bekannten Wert W wird s berechnet und dann angenommen, daß derselbe Wert auch für Li^+ gültig ist. PAULING erhält so für den $1S$ -Term des Li II den Wert

$$1S = 617\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

Wir möchten meinen, daß unser Verfahren ein wenig sicherer ist.

Der Wert des $1S$ -Terms von Li^+ ist außerdem neuerdings von G. W. KELLNER¹ auf Grund der Schrödingerschen Wellenmechanik berechnet worden. KELLNER erhält als dritte Näherung seines Rechenverfahrens für die Ionisierungsspannung des Li II den Wert $V = 73,886$ Volt, der sicher zu klein ist, und gibt als obere Grenze $77,52$ Volt an. Aus unserer Schätzung $1S = 603\,040 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $V = 74,5$ Volt, aus PAULINGS Schätzung ergibt sich $76,2$ Volt. Beide Werte fallen also in den von KELLNER angegebenen Bereich.

Aufschluß über den wahren Wert kann natürlich nur das Experiment geben. Der Nutzen derartiger Schätzungen liegt darin, daß sich unter Benutzung derselben die ungefähre Wellenlänge der zu beobachtenden Linien voraussagen läßt. Es ergibt sich nach unserer Schätzung für $\nu = 2S - 2P$ $\lambda \sim 9530 \text{ \AA}$ und für $\nu = 2S - 3P$ $\lambda \sim 1420 \text{ \AA}$. Für das erste Glied der Parolithium-Hauptserie $\nu = 1S - 2P$ sollte $\lambda \sim 202 \text{ \AA}$ sein. Diese Berechnungen stimmen in groben Zügen überein mit den Schätzungen, die SCHÜLER² und WERNER³ gegeben haben.

§ 2. Das Gesetz der irregulären Dubletts.

Die Parallelität der Moseleygeraden für Terme mit gleichem n . Die Parallelität der Moseleygeraden für Terme gleicher Hauptquantenzahl besagt, wie aus den Ausführungen über die Röntgenspektren hervorgeht, nichts anderes als die Gültigkeit *des Gesetzes der irregulären oder Abschirmungsdubletts* im Gebiete der optischen Spektren. Denn wenn zwei Gerade im Moseleydiagramm parallel laufen, so heißt das ja nichts anderes, als daß $A\sqrt{\nu/R}$ eine Konstante, d. h. unabhängig von Z ist, und nach Formel (33) ist

$$A\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{s_a - s'_a}{n}, \quad (34)$$

¹ G. W. KELLNER, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 110. 1927.

² H. SCHÜLER, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 568. 1926.

³ S. WERNER, Nature, Juli 31. 1926.

was völlig übereinstimmt mit Formel (21). Streng genommen gilt dieses von MILLIKAN und BOWEN gefundene Gesetz natürlich, wie bei den Röntgenspektren, auch für die Dublettspektren nur für die Unterschiede zwischen solchen Termen, deren $\Delta l = 1$ ist, und die dasselbe j und natürlich auch dasselbe n bzw. n haben. Es sind dies dieselben Terme, die bei der Klassifikation der Wasserstoffterme als Dubletterme genau zusammenfallen. Dies Zusammenfallen erscheint hier als Spezialfall des Gesetzes der irregulären Dubletts. Bei Wasserstoff gibt es ja nur *ein* Elektron und also keine Abschirmung. Es ist infolgedessen $s_a = s'_a = 0$, und die Aufspaltung der irregulären Dubletts verschwindet.

Wir haben nun in unseren Fig. 126–139, II eine Unterscheidung der Terme nach j gar nicht berücksichtigt, sondern die Terme durch die Buchstaben S, P, D, F nur nach l unterschieden. Der Grund und die Berechtigung dafür liegt darin, daß die Aufspaltungen der Terme entsprechend den verschiedenen Werten von j so klein sind, daß sich in den meisten der Fig. 126–139, II der Unterschied zwischen solchen Termen bzw. den Werten $|r/R|$ graphisch nicht zum Ausdruck bringen lassen würde. Daß diese Aufspaltungen die Analogie zu den regulären Dubletts darstellen werden, vermuten wir schon und werden darauf auch sogleich näher eingehen. Die optischen Spektren entsprechen in ihrer Abhängigkeit von Z_a eben ganz kleinen Werten von Z im Moseleydiagramm der Röntgenterme (Fig. 125, II), und auch da laufen ja, wie diese Figur zeigt, die Moseleygeraden für Terme, zwischen denen ein reguläres Dublett besteht, mit abnehmendem Z so stark zusammen, daß die Unterschiede in der Figur nicht mehr darstellbar sind.

Übergänge zwischen den Termen eines irregulären Dubletts sind erlaubt. Das Gesetz der irregulären Dubletts ist nun deshalb im Gebiete der optischen Spektren von besonderer Bedeutung, weil es zwischen Termen besteht, die unter Emission starker Linien der betreffenden Spektren miteinander kombinieren. Denn da für je zwei Terme, zwischen denen ein irreguläres Dublett besteht, $\Delta l = 1$ und $\Delta j = 0$ ist, so sind Übergänge zwischen diesen Termen immer gestattet. In den optischen Spektren gibt es ja keine Auswahlregel für n , die dagegen bei den Röntgenspektren in dem Sinne zu bestehen scheint, daß Übergänge, die zwar nach den Auswahlregeln für l und j gestattet sind, für die aber $\Delta n \neq 0$

ist, nicht vorkommen. Bisher sind z. B. Linien, die Übergängen zwischen dem Niveau L_1 einerseits, L_2 und L_3 anderseits entsprechen, nicht beobachtet worden. Allerdings dürfte es im allgemeinen auch nicht ganz einfach sein, solche Linien zu finden, da dieselben als Röntgenlinien sehr langwellig und als optische Linien in den meisten Fällen sehr kurzwellig sein würden.

Bei den Alkali-Bogenspektren und den analogen Funkenspektren sind es z. B. die langwelligen Dublett-komponenten des *ersten Gliedes der Hauptserie*, also in der Paschenschen Terminologie und mit Laufzahlen (statt Hauptquantenzahlen) die Linien $\nu = 1s - 2p_2$, in der Terminologie von RUSSELL und SAUNDERS $\nu = n^2 S_{\frac{1}{2}} - n^2 P_{\frac{1}{2}}$ (wobei die n die kleinsten Werte der Hauptquantenzahl sind, die in dem betr. Spektrum vorkommen¹), die Übergängen zwischen Termen entsprechen, zwischen denen ein Abschirmungsdublett besteht. In den erdalkaliähnlichen Spektren sind es *die ersten Glieder der Singulett-hauptserien*, in der Bezeichnung von PASCHEN also die Linien $\nu = 1S - 2P$, in der Bezeichnung von RUSSELL und SAUNDERS $\nu = n^1 S_0 - n^1 P_1$, für die diese Beziehung gilt. Für die PD -Kombinationen kann man eine solche Regel allgemeingültig nicht angeben. Während z. B. für Li und die Li-ähnlichen Funkenspektren Anfangs- und Endterme der ersten Glieder der diffusen Nebenreihen verschiedene Hauptquantenzahlen, nämlich 3 und 2, haben, so daß diese Terme kein irreguläres Dublett bilden, haben im Na-Bogenspektrum und den analogen Funkenspektren die tiefsten P - und D -Terme dieselbe Hauptquantenzahl $n = 3$, so daß also zwischen ihnen ein irreguläres Dublett besteht. Es ist leicht, aus den Figuren der Moseleydiagramme oder aus den früher für die Zuordnung der Hauptquantenzahlen gegebenen Termfiguren noch weitere Fälle herauszufinden, bei denen die Kombination solcher Terme, zwischen denen ein irreguläres Dublett besteht, zur Entstehung starker Spektrallinien Anlaß gibt.

Lineare Beziehung zwischen Frequenz und Kernladungszahl. Wir wollen nun feststellen, wie die Frequenz einer Linie, die als Kombination zwischen zwei Termen eines irregulären Dubletts entsteht, von der Kernladungszahl Z bzw. Z_a abhängt.

¹ Natürlich gilt diese Beziehung auch für beliebige Werte von n , den Übergängen entsprechen dann aber im allgemeinen nur schwächere Linien.

Im allgemeinsten Falle, in dem das Moseleysche Gesetz noch gilt, ist nach Gl. (33) der Wert der beiden zugehörigen Terme

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= R \frac{(Z_a + s_{a_1})^2}{\bar{n}^2}, \\ \nu_2 &= R \frac{(Z_a + s_{a_2})^2}{\bar{n}^2}. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Die Frequenz der Spektrallinie ist also

$$\nu = \nu_1 - \nu_2 = R \frac{2Z_a(s_{a_1} - s_{a_2}) + (s_{a_1}^2 - s_{a_2}^2)}{\bar{n}^2}, \quad (36)$$

d. h. die Frequenz ν ist eine lineare Funktion der äußeren Kernladungszahl Z_a , und damit natürlich auch der Gesamtkernladungszahl Z . Diese Beziehung ist wichtig wegen der praktischen Bedeutung, die sie für die Analyse der höheren Funkenspektren besitzt. Denn sie gestattet, sobald z. B. aus dem Bogenspektrum und dem ersten Funkenspektrum zweier auf einander folgender Elemente zwei homologe Linien bekannt sind, deren Terme ein irreguläres Dublett bilden, die Frequenzen der Linien für die entsprechenden höheren Funkenspektren mit einiger Genauigkeit vorauszuberechnen, ohne daß von diesen Spektren auch nur ein Termwert festgelegt zu sein braucht. Da es sich zudem meist um starke Linien handeln muß, so kann man auf den Spektralaufnahmen bei Kenntnis der ungefähren Frequenzen und Wellenlängen häufig die Linien direkt identifizieren, die die gesuchten sein müssen. Wir wollen diese lineare Beziehung zwischen Frequenz der Linien und Kernladungszahl an einigen Beispielen illustrieren. In Fig. 140, II sind die Frequenzen der ersten Glieder der Hauptserie des Li-Bogenspektrums und der entsprechenden Funkenspektren in Abhängigkeit von der Kernladungszahl aufgetragen. Gegenüber dem Moseleydiagramm in Fig. 127, II, das nur bis $Z = 6$ Punkte enthält, können hier die Werte für $Z = 7$ und 8 mit eingetragen werden. In den Spektren N V und O VI sind zwar bisher Terme nicht bekannt, wohl aber lassen sich auf Grund der linearen Abhängigkeit zwischen Linienfrequenz und Kernladungszahl die ersten Glieder der Hauptserien dieser Spektren mit Sicherheit festlegen. Es sind dies folgende Dubletts, die wir in Tabelle 11 angeben, weil sie in unseren Figuren bisher nicht enthalten sind.

Tabelle 11.

Spektrum	Symbol		λ ÅE	ν cm ⁻¹
	Paschen	RUSSELL u. SAUNDERS		
N V	{	$1s - 2p_1 = 2^2S'_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$	1238,96	80714,2
		$1s - 2p_2 = 2^2S'_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$	1242,93	80455,1
O VI	{	$1s - 2p_1 = 2^2S'_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$	1031,98	96901,6
		$1s - 2p_2 = 2^2S'_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$	1037,69	96367,8

Wie Fig. 140, II zeigt, ist die lineare Beziehung sehr gut erfüllt, aber, wie alle diese Gesetze, nicht völlig streng und keineswegs mit derselben Genauigkeit, die in den Messungen erreicht wird.

Fig. 141, II gibt dieselbe Beziehung für die ersten Glieder der Hauptserie der natriumähnlichen Spektren. Hier können die Beobachtungen gegenüber Fig. 130, II noch um den Punkt für Cl VII ergänzt werden. Dieser folgt aus dem auf Grund der linearen Beziehung identifizierten Dublett der Tabelle 12.

Tabelle 12.

Spektrum	Symbol		λ ÅE	ν cm ⁻¹
	PASCHEN	RUSSELL u. SAUNDERS		
Cl VII	{	$1s - 2p_1 = 3^2S'_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$	800,70	124890,7
		$1s - 2p_2 = 3^2S'_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2}}$	813,00	123001,2

Auch hier ist die lineare Beziehung wieder recht gut erfüllt. Die Abweichungen werden mit wachsender Kernladungszahl immer kleiner.

Fig. 142, II gilt für die Ag I ähnlichen Funkenspektren, und zwar Kurve I für das erste Glied der Hauptserie, Kurve II für das erste Glied der I. Nebenserie. Die lineare Beziehung zwischen ν und Z ist immer noch recht gut erfüllt, doch treten bei den Bogenspektren kleine Abweichungen auf. Das erste Glied der Hauptserie von Te VI, das einzige, was von diesem Spektrum bisher bekannt ist, ließ sich auf Grund der Extrapolation der Geraden I mit Sicherheit identifizieren. Auf Grund des Moseley'schen Gesetzes kann man dann auch die ungefähren Werte der Terme $1s$ und $2p_i$ gewinnen. Diese Werte sind in Fig. 45, II zur Konstruktion des Niveauschemas benutzt worden.

Fig. 143, II zeigt schließlich für die magnesiumähnlichen Spektren, wie weit für einige der Linien sowohl des Singulett- wie auch des Triplettsystems die lineare Beziehung erfüllt ist. Um

welche Linien es sich handelt, und wie sie den einzelnen Geraden zuzuordnen sind, ist aus den Angaben der Figur ersichtlich. Auch hier kann die Gerade für das erste Glied der Singulett-hauptserien durch den Punkt für Cl VI ergänzt worden. Diese Linie ist auf Grund der linearen Beziehung im Cl-Spektrum identifiziert worden. Es ist die Linie $\lambda = 671,38 \text{ \AA}$ $\nu = 148949 \text{ cm}^{-1}$.

§ 3. Das Gesetz der regulären Dubletts.

Die vollständige Termformel. Wie wir schon auf S. 164 betont haben, ist der Wert eines Terms durch die Formel

$$\nu = \frac{R(Z_a + s_a)^2}{\bar{n}^2} \quad (37)$$

nur in erster Näherung dargestellt, da wir die Energie der Wechselwirkung zwischen Rotations- und Bahnimpuls des Leuchtelektrons nicht berücksichtigt haben. Diese gibt ein Zusatzglied zu (37), und der genaue Wert des Terms ist gegeben durch die Formel

$$\nu = \frac{R(Z_a + s_a)^2}{n^2} + \frac{R \cdot \alpha^2 \cdot (Z - \sigma)^2 Z_a^2}{n^{*3}} \cdot \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right), \quad (38)$$

die völlig analog ist zu der Formel (29), die wir für die Darstellung der Röntgenterme benutzt haben, und die andererseits mit $s_a = \sigma = 0$, $Z_a = Z$ und $\bar{n} = n^* = n$ in die Formel für die *völlig wasserstoffähnlichen Spektren* mit einem Elektron übergeht, so daß sich auch die *Dubletterme dieser Spektren wieder als Spezialfall der allgemeinen Beziehung (38) ergeben*. Der Unterschied gegen Formel (29) S. 159 liegt darin, daß in dem Zusatzglied von (38) nicht wie in (29) $(Z - \sigma)^4$, sondern $(Z - \sigma)^2 Z_a^2$ auftritt. Dieser Unterschied ist dadurch begründet, daß es sich hier nicht wie bei den Röntgenspektren um innere, sondern um äußere Elektronen handelt. Es muß also für Tauchbahnen bei der Berechnung darauf geachtet werden, daß das Elektron sich im äußeren Teil seiner Bahn in dem rein Coulombschen Felde der äußeren Kernladung Z_a bewegt, während für den Teil, der eindringt, eine andere *innere Kernladungszahl* $Z_i = Z - \sigma$ maßgebend ist¹. Außerdem ist im Nenner von (38) aus demselben

¹ Vgl. hierzu F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, S. 75.

Grunde statt n^3 der Formel (29) die dritte Potenz der *effektiven* Quantenzahl n^* einzusetzen.

Die Landésche Formel. Berechnen wir nun wieder die Frequenzdifferenz zweier Terme, die dasselbe l , aber die Werte $j = l - 1/2$ und $j = l + 1/2$ haben, so erhalten wir, da s_a und \bar{n} in beiden Fällen denselben Wert haben,

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 \cdot (Z - \sigma)^2 Z_a^2}{n^{*3} \cdot l \cdot (l + 1)}. \quad (39)$$

Diese Formel ist identisch mit der sog. Landéschen Formel¹ für die Intervallgrößen, die LANDÉ auf Grund der relativistischen Vorstellung über das Zustandekommen der Dublettaufspaltungen abgeleitet hat. In der Landéschen Formel steht noch statt $l \cdot (l + 1)$ das Produkt $k \cdot k'$, wobei für k der den beiden Dublettermen zukommende Wert der Azimutalquantenzahl und für k' der Wert $k - 1$ einzusetzen ist. Es ist also in der Tat $kk' = l(l + 1)$, wie es sich in Formel (39) bei der Berechnung auf Grund des *magnetischen Ursprungs der Dublettaufspaltungen* ergibt.

LANDÉ hat in Bd. I dieser Sammlung ausführlich dargelegt, daß die Formel (39) in weitgehender Übereinstimmung ist mit dem über die Term aufspaltungen vorliegenden Beobachtungsmaterial, und daß die für die Größe der Aufspaltungen empirisch gefundene Abhängigkeit von Z_i , Z_a und n^* durch diese Formel weitgehend richtig wiedergegeben werden. Infolgedessen erübrigt es sich, hier auf das gesamte Beobachtungsmaterial nochmals ausführlich einzugehen. Wir wollen deshalb nur an einigen Beispielen aus in neuerer Zeit gewonnenen Daten zeigen, wie sich die *Gültigkeit der Landéschen Formel graphisch veranschaulichen läßt*. Wir wählen dazu dieselbe Form, in der auch LANDÉ in Bd. I dieser Sammlung, S. 93, die Ergebnisse dargestellt hat. In Formel (39) ist $Z_i = Z - \sigma$ die einzige Größe, die nicht bekannt ist, und zum empirischen Beleg für die Richtigkeit der Landéschen Formel berechneten wir Z_i . Es ist

$$Z_i = Z - \sigma = \sqrt{\frac{\Delta\nu \cdot n^{*3} \cdot l \cdot (l + 1)}{R \cdot \alpha^2 Z_a^2}}. \quad (40)$$

¹ Vgl. hierzu und zum folgenden: E. BACK u. A. LANDÉ, Bd. I dieser Sammlung, § 22, S. 91ff.

Wir erwarten, daß *die Abschirmungskonstante* σ allgemein und z. B. also auch für solche Spektren, die zu einer Folge wie Li I, Be II, B III, C IV gehören, einen *nahezu konstanten Wert hat*. Tragen wir also Z als Abszisse und Z_i als Ordinate auf, so sollten die Punkte für Z_i eine gerade Linie ergeben, die parallel zu der unter 45° geneigten Geraden $Z_i = Z$ verschoben ist. Der konstante vertikale Abstand dieser beiden Geraden ist dann gleich σ .

Einige Beispiele für die Gültigkeit der Landéschen Formel.

Die Fig. 144—149, II geben hierfür einige Beispiele, und zwar jeweils für die Aufspaltungen der tiefsten P -Terme, die in den betreffenden Spektren vorkommen. Die Figuren zeigen, daß die *Beziehung* $Z_i = Z - \sigma$ *in groben Zügen erfüllt ist, und zwar hat* σ *in den hier dargestellten Fällen den ungefähren Wert* $\sigma \approx 2$. Abweichungen von der Parallelität zur gestrichelten Geraden $Z_i = Z$, die, unter 45° geneigt, durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht, treten auf, und zwar, wie man sieht, am stärksten bei kleinen Werten von Z_a . So zeigt z. B. Fig. 147, II, daß σ für Na I und Mg II wesentlich größer ist als 2, nämlich 3,5 und 2,5, daß aber von Al III an die Kurve für Z_i nahezu parallel zur gestrichelten Geraden läuft. Die Fig. 145, II und 148, II zeigen, worauf LANDÉ zuerst hingewiesen hat, daß die Formel (39) bzw. (40) auch für die Aufspaltung der Tripletterme gilt. Für $\Delta\nu$ ist dann die Frequenzdifferenz zwischen den *äußeren Komponenten* eines dreifachen Triplettermes einzusetzen. Wenn auch die strenge Berechnung dieses Falles nach der Quantenmechanik, wie HEISENBERG¹ gezeigt hat, insbesondere für kleine Werte der Kernladungszahl Z auf kompliziertere Ausdrücke führt, so ist doch, wenn lediglich die magnetische Wechselwirkungsenergie zwischen den Rotations- und Umlaufsimpulsen der einzelnen Elektronen berücksichtigt wird, die Gültigkeit der Landéschen Formel für größere Werte von Z auch theoretisch erwiesen.

Auch für die Elemente mit sehr großen Werten von Z gibt die Landésche Formel die Aufspaltungen der Terme noch richtig wieder. Im allgemeinen werden aber die Abweichungen der Kurven $Z_i = Z - \sigma$ von der Parallelität zur gestrichelten Geraden insbesondere für die Spektren mit kleinem Z_a noch größer, die Werte von σ nehmen zu.

¹ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 495. 1926; vgl. hierzu die Ausführungen bei Besprechung des He I- und Li II-Spektrums S. 120.

Die Aufspaltung proportional $(Z - \sigma')^4$. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß BOWEN und MILLIKAN in ihren Arbeiten über die höheren Funkenspektren nicht die Landésche Formel zur Darstellung der Term aufspaltungen der regulären Dubletts benutzen, sondern eine Formel, die völlig analog ist zu der Sommerfeldschen Formel (30), die für die Aufspaltungen der regulären Dubletts der Röntgenterme gilt. Sie setzen also auch für die Terme der optischen Spektren

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2}{n^3} \frac{(Z - \sigma')^4}{l(l+1)}. \quad (41)$$

Bei der Berechnung nach dieser Formel sind die Werte von σ' natürlich andere als die σ der Formel (39) und sind z. B. in einer Folge von Spektren mit gleicher Zahl von Elektronen noch weniger konstant als bei Berechnung nach der Landéschen Formel. Die Werte von σ' zeigen einen deutlichen Gang, und zwar nimmt σ' mit wachsendem Z immer mehr ab. Wir erläutern dies an den folgenden Tabellen 13—18, in denen wir nach den Angaben von BOWEN und MILLIKAN die Werte $\Delta\nu$ der Term aufspaltungen und

Tabelle 13.

$\Delta\nu = 2^2P_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$					
Spektrum	Li I	Be II	B III	C IV	N V
$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	0,338	6,61	34,1	107,4	259,1
σ'	2,019	1,937	1,884	1,858	1,838

Tabelle 14.

$\Delta\nu = 2^3P_0 - 2^3P_2$					
Spektrum	Be I	B II	C III	N IV	O V
$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	3,02	22,8	79,1	204,1	459,5
σ'	2,304	2,189	2,163	2,137	2,043

Tabelle 15.

$\Delta\nu = 2^2P_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$				
Spektrum	B I	C II	N III	O IV
$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	15,5	66,76	179,3	398,4
σ'	2,445	2,332	2,292	2,252

Tabelle 16.

$\Delta\nu = 3^2P_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$							
Spektrum	Na I	Mg II	Al III	Si IV	P V	S VI	Cl VII
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	17,18	91,55	234,00	461,84	794,82	1267,10	1889,5
σ'	7,450	6,606	6,180	5,916	5,741	5,596	5,504

Tabelle 17.

$\Delta\nu = 3^3P_0 - 3^2P_2$						
Spektrum	Mg I	Al II	Si III	P IV	S V	Cl VI
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	60,81	187,3	394	696,3	1128,1	1720,1
σ'	7,130	6,549	6,231	6,042	5,894	5,770

Tabelle 18.

$\Delta\nu = 3^2P_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$					
Spektrum	Al I	Si II	P III	S IV	Cl V
$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	112,07	287	559,5	950,2	1500,2
σ'	7,326	6,823	6,519	6,318	6,147

der nach Formel (41) berechneten Konstanten σ' für dieselben Elemente zusammenstellen, für die wir die Abhängigkeit $Z_i = Z - \sigma$ nach Formel (39) in den Fig. 144—149, II dargestellt haben.

Wie die Tabellen 13, 14 und 15 zeigen, unterscheiden sich die Werte der Abschirmungskonstanten σ' für die Elemente der ersten Horizontalreihe des periodischen Systems nicht wesentlich von den Werten σ der Landéschen Formel. Das liegt insbesondere für die Spektren Li I, Be II usw. daran, daß für den Wert $\sigma = 2$ der Landéschen Formel $(Z - \sigma)$ gleich Z_a ist, wodurch $(Z - \sigma)^2 \cdot Z_a^2$ annähernd gleich $(Z - \sigma)^4$ wird, und daß für die nahezu wasserstoffähnlichen Terme dieser Spektren n^* auch nahezu gleich n ist. Die Abweichungen zwischen σ und σ' werden schon sehr merklich bei den Aufspaltungen der Tabelle 15, weil hier die Terme sehr wasserstoffunähnlich sind. Völlig andere Werte ergeben sich dann für die Elemente der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems. Hier ist σ' von der Größe 5—7, während das σ der Landéschen Formel doch immerhin noch in der Nähe von 2 bleibt.

Es kann kein Zweifel bestehen, daß vom *theoretischen Standpunkte der Landéschen Formel entschieden der Vorzug zu geben ist*. Andererseits kommt der von BOWEN und MILLIKAN benutzten Formel insofern wieder eine *größere praktische Bedeutung* zu, als sie gestattet, die Größe der Term aufspaltungen zu berechnen, ohne daß die *Größe der Terme selbst* bekannt zu sein braucht. Während nämlich die Berechnung von $\Delta\nu$ nach der Landéschen Formel die Kenntnis des Termwertes ν selbst voraussetzt, was man am einfachsten erkennt, wenn man (39) gemäß der Beziehung $\nu = \frac{R \cdot Z_a^2}{n^{*2}}$ in der Form schreibt

$$\Delta\nu = \nu \cdot \frac{\alpha^2(Z - o)^2}{n^{*2}l(l+1)}, \quad (42)$$

enthält die Bowen-Millikansche Formel außer σ' nur absolute Konstante. Da nun die Werte von σ' , wie man aus den Tabellen ersieht, einen systematischen Gang mit wachsender Kernladungszahl zeigen, so kann man, sobald schon zwei oder noch mehr Spektren einer solchen Folge bekannt sind, den für weitere Spektren der Folge zu erwartenden Wert von σ' schätzen und damit die Term aufspaltung angenähert berechnen. Diese Berechnungen der Aufspaltung der regulären Dubletts in Gemeinschaft mit der Berechnung der Linienfrequenzen selbst gemäß dem Gesetz der irregulären Dubletts sind die Hilfsmittel, die es den Erforschern der höheren Funkenspektren ermöglicht haben, aus den zum Teil sehr linienreichen Spektralaufnahmen mit relativ großer Sicherheit die Linien herauszufinden, die das Fundament für die weitere Analyse dieser Spektren bilden.

Die Landésche Intervallregel. Nachdem wir die Formeln kennengelernt haben, nach denen sich die absoluten Werte der Term aufspaltungen berechnen lassen, müssen wir noch kurz auf die Gesetzmäßigkeit hinweisen, die für das Verhältnis der Aufspaltungen der dreifachen Terme eines Triplettsystems gilt. Betrachten wir z. B. drei Triplet- p -Terme p_1, p_2, p_3 (Paschensche Symbole) und bilden die Differenzen $\Delta p_{12} = p_2 - p_1$ und $\Delta p_{23} = p_3 - p_2$, so zeigt sich, daß in vielen Fällen *das Verhältnis $\frac{\Delta p_{12}}{\Delta p_{23}}$ annähernd gleich 2 ist*. Bei d -Termen ergibt sich vielfach für das Verhältnis $\frac{\Delta d_{12}}{\Delta d_{23}}$ *nahezu der Wert $1,5 = 3 : 2$, und bei f -Termen für $\frac{\Delta f_{12}}{\Delta f_{23}}$ ungefähr der Wert $1,33 = 4 : 3$* . In den Tabellen 19, 20 und 21

Tabelle 19.

	Mg I	Ca I	Sr I	Ba I	Zn I	Cd I	Hg I
Δp_{12}	40,8	105,9	394,2	878,2	388,9	1171,2	4630,7
Δp_{23}	19,8	52,15	186,8	370,5	190,0	541,6	1767,3
Δp_{12}	2,06 : 1	2,03 : 1	2,12 : 1	2,27 : 1	2,05 : 1	2,16 : 1	2,62 : 1
Δp_{23}							
Δd_{12}		21,6	100,1	381,0	5,4	18,2	60,1
Δd_{23}		13,7	59,2	181,6	3,6	11,8	35,1
Δd_{12}		3,15 : 2	3,38 : 2	4,2 : 2	3,0 : 2	3,09 : 2	3,43 : 2
Δd_{23}							
Δf_{12}			2,7	14,2			
Δf_{23}			1,9	14,0			
Δf_{12}			4,3 : 3	3,04 : 3			
Δf_{23}							

zeigen wir an Hand einiger Daten aus dem empirischen Material, wie weit die genannte Beziehung erfüllt ist. Dabei gelten die in Tabelle 19 und 20 zusammengestellten Daten jeweils für die tiefsten Terme der Termfolgen, also $2p$, $3d$ und $4f$. In Tabelle 21 sind für die einzelnen Glieder einiger Termfolgen die Δv -Werte und ihre Quotienten angegeben.

Tabelle 20.

	Al II	Si III	P IV	S V
Δp_{12}	125,5	263	467,9	757,8
Δp_{23}	61,8	131	228,6	427,9
Δp_{12}	2,05 : 1	2,00 : 1	2,05 : 1	1,77 : 1
Δp_{23}				
	$3d$	$3d$	$4d$	
Δd_{12}	1,15	2,14	7,7	
Δd_{23}	0,88	2,01	5,6	
Δd_{12}	2,51 : 2	2,13 : 2	2,76 : 2	
Δd_{23}				
Δf_{12}	2,83	39,44		
Δf_{23}	2,09	27,79		
Δf_{12}	4,06 : 3	4,26 : 3		
Δf_{23}				

Wie man sieht, ist die genannte Regel in manchen Fällen *recht gut erfüllt*, und diese sind auch so zahlreich, daß es sich nicht um einen Zufall handeln kann. In anderen Fällen sind die *Abweichungen* von dem normalen Verhältnis so *groß*, daß von einer Gültigkeit der Regel überhaupt nicht die Rede sein kann.

Irgendein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Art des betreffenden Terms und dem Grade der Abweichung von dem

Tabelle 21.

		2 <i>p</i>	3 <i>p</i>	4 <i>p</i>	5 <i>p</i>	6 <i>p</i>	7 <i>p</i>
Zn I	Δp_{12}	388,9	56,2	21,1	10,3	5,6	3,7
	Δp_{23}	190,0	26,7	9,8	4,7	2,6	1,9
	$\frac{\Delta p_{12}}{\Delta p_{23}}$	2,05 : 1	2,11 : 1	2,15 : 1	2,2 : 1	2,15 : 1	1,95 : 1
		3 <i>d</i>	4 <i>d</i>	5 <i>d</i>	6 <i>d</i>		
Hg I	Δd_{12}	60,1	23,5	12,5	8,9		
	Δd_{23}	35,1	21,5	11,7	6,3		
	$\frac{\Delta d_{12}}{\Delta d_{23}}$	3,43 : 2	2,18 : 2	2,14 : 2	2,83 : 2		
		2 <i>p</i>	3 <i>p</i>	4 <i>p</i>	5 <i>p</i>		
Al II	Δp_{12}	125,5	29,18	12,86	6,77		
	Δp_{23}	61,8	14,17	5,70	3,10		
	$\frac{\Delta p_{12}}{\Delta p_{23}}$	2,05 : 1	2,06 : 1	2,26 : 1	2,18 : 1		
		4 <i>f</i>	5 <i>f</i>	6 <i>f</i>	7 <i>f</i>	8 <i>f</i>	9 <i>f</i>
Al II	Δf_{12}	2,83	6,97	22,82	33,03	10,75	3,28
	Δf_{23}	2,09	5,32	17,63	25,07	7,08	2,42
	$\frac{\Delta f_{12}}{\Delta f_{23}}$	4,06 : 3	3,93 : 3	3,88 : 3	3,95 : 3	4,56 : 3	4,07 : 3

normalen Verhältnis der Aufspaltungen ist aber nicht zu erkennen. Z. B. sehen wir (Tab. 20), daß bei Al II, Si III, P IV die Regel für die *p*- und *f*-Terme recht gut stimmt, dagegen bei den *d*-Termen versagt, ohne daß sich dafür a priori ein Grund angeben ließe. Andererseits sehen wir (Tab. 21), daß bei den *f*-Termen von Al II die Glieder 5*f*, 6*f*, 7*f* ein nahezu *normales Aufspaltungsverhältnis* zeigen, obwohl die *Absolutwerte* der Aufspaltungen *anomal* groß sind. Lediglich die 8*f*-Terme fallen im Verhältnis ihrer Aufspaltungen völlig heraus. Dabei ist bemerkenswert, daß dies gerade der Term ist, bei dem auch die schon Seite 87 besprochene Anomalität in den Absolutwerten der *f*-Terme am stärksten zum Ausdruck kommt, so daß man annehmen muß, daß hier ein Zusammenhang zwischen dem anomalen Aufspaltungsverhältnis und dem anomalen Absolutwerte des Terms besteht.

Es liegt natürlich nahe, das annäherungsweise *ganzzahlige Verhältnis der Aufspaltungen mit den ganzzahligen Werten der inneren Quantenzahlen* in Zusammenhang zu bringen. Man kann die empirische Regel ja auch so ausdrücken: Das *Verhältnis der Aufspaltungen der Tripletterme ist gleich $j_2 : j_1$* , wobei j_2 die innere Quantenzahl des Terms mit dem größten j -Wert und j_1 die innere Quantenzahl des mittleren der drei Terme bedeutet. Es zeigt sich, daß in dieser Form die Regel nicht allein für die hier nur behandelten Triplettspektren, sondern insbesondere auch bei den Spektren höherer Multiplizität in vielen Fällen angenähert gilt. Diese allgemeine *Landésche Intervallregel*¹ sagt also aus, daß sich in den Multiplettspektren die Aufspaltungen der Terme wie die j -Werte derselben verhalten. Bei der praktischen Analyse der Spektren spielt diese Regel deshalb eine große Rolle, weil sie einen Fingerzeig für die richtige Zuordnung der j -Werte gibt zu Termen, deren Quantenzahlen zunächst noch unbekannt sind.

Theoretisch¹ folgt die Intervallregel aus dem Atommodell unter der Annahme, daß die *Wechselwirkungsenergie zwischen den Impulsvektoren l und Σs dem $\cos(l, \Sigma s)$ proportional ist*. Die Abweichungen von der Regel finden theoretisch darin ihre Erklärung, daß diese Proportionalität zwischen Energie und $\cos(l, \Sigma s)$ nur dann zu erwarten ist, wenn die Kopplung zwischen den Einzeldrehimpulsen der Elektronen tatsächlich so ist, daß sich zunächst die s zu einer Resultanten Σs zusammensetzen und diese sich mit dem l des Leuchtelektrons zu einem Gesamtimpulsmoment j zusammensetzt. Die Abweichungen von der Intervallregel zeigen also an, daß in diesen Fällen die sog. *normale Kopplung* nicht mehr vorhanden ist.

¹ Siehe hierzu E. BACK u. A. LANDÉ, Bd. I dieser Sammlung, S. 38 u. F. HUND, Bd. IV dieser Sammlung, S. 102.

Neuntes Kapitel.

Die anomalen Terme.

§ 1. Die pp' -Gruppen der Spektren von Atomen und Ionen mit zwei Valenzelektronen.

Liniengruppen, die nicht zum normalen Seriensystem gehören. Wesentliche Züge der in diesem Buche behandelten Spektren würden unerwähnt bleiben, wollten wir nicht noch eingehen auf bestimmte Liniengruppen, die sehr *intensiv und charakteristisch in ihrem Aussehen* in diesen Spektren auftreten, sich aber nicht in das normale Seriensystem einordnen lassen. Ohne uns an die historische Entwicklung zu halten, die die Auffindung und Deutung dieser Liniengruppen genommen hat, wollen wir hier diejenigen Fälle zuerst behandeln, die vom theoretischen Standpunkte am einfachsten zu deuten sind. Auf diese Liniengruppen stoßen wir bei den Spektren der *Atome und Ionen mit zwei Valenzelektronen der ersten und zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems*, also bei den Spektren Be I, B II, C III, N IV und Mg I, Al II, Si III, P IV, S V, Cl VI. Für Be I und Mg I sind diese Liniengruppen schon im Buche von PASCHEN und GÖTZE angegeben, für die anderen Spektren finden sie sich in den Originalarbeiten, in denen die Analyse der betreffenden Spektren gegeben wird. Insbesondere haben sich MILLIKAN und BOWEN¹ mit diesen Liniengruppen beschäftigt und geben in den zitierten Arbeiten schöne Reproduktionen derselben für verschiedene Spektren.

Das Linienbild einer Triplet- pp' -Gruppe. Das charakteristische Bild einer solchen, zu den obengenannten Spektren gehörigen Liniengruppe ist aus dem unteren Teil von Fig. 28, I ersichtlich. Wie man erkennt, besteht dieselbe aus *sechs nahezu symmetrisch gelagerten Linien*. In der Mitte des Gebildes liegen sehr nahe beieinander zwei starke Linien. Häufig ist der Abstand dieser beiden Linien so klein, daß sie nicht getrennt werden können, und dann hat man das Bild von nur fünf Linien, von denen je zwei rechts und links nahezu symmetrisch zu einer starken Mittellinie liegen. Von den beiden Paaren sind die äußeren Komponenten im allgemeinen etwas stärker als die inneren.

¹ R. A. MILLIKAN u. J. S. BOWEN, Proc. Nat. Acad. of Sciences Bd. 11, S. 329. 1925; Phys. Rev. Bd. 26, S. 150. 1925.

Das Niveauschema einer Triplet- pp' -Gruppe. Zur Deutung dieser Liniengruppen auf Grund eines Niveauschemas führt die Bemerkung, daß in den Frequenzdifferenzen der Linien die Differenzen Δp_{12} und Δp_{23} der aus dem normalen Serien- und Termschema bekannten tiefsten Tripletterme $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ (Symbole nach PASCHEN mit empirischen Laufzahlen) in der Weise vorkommen, wie es in Fig. 28, I eingezeichnet ist. Diese Tatsache läßt sich nur so deuten, daß diese drei Terme die *Endzustände* der Übergänge darstellen, durch die diese Liniengruppen entstehen. Damit sind für die Konstruktion des zu einer solchen Liniengruppe gehörigen Niveauschemas (s. den oberen Teil der Fig. 28, I) die Endniveaus durch die bekannte Lage und Aufspaltung der Terme $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ schon gegeben, und es ist nun leicht, auch die Lage der *Anfangsterme* zu finden, die zur Deutung der sechs Linien führt. Diese Terme sind in der Fig. 28, I mit p'_1 , p'_2 und p'_3 bezeichnet, und es ist aus derselben ohne weiteres ersichtlich, wie die einzelnen Linien durch Übergänge zwischen den *gestrichenen* und den *normalen* Termen entstehen. Dabei zeigt sich wieder, ganz ähnlich wie bei früheren analogen Fällen, daß *nicht sämtliche möglichen Übergänge* zwischen den beiden dreifachen Niveaugruppen vorkommen, sondern *statt neun nur sechs*.

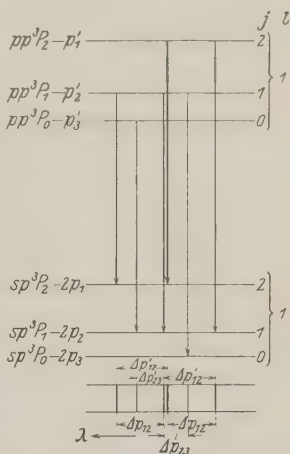


Fig. 28, I. Struktur- und Niveauschema einer Triplet- pp' -Gruppe.

Die j -Werte der p' -Terme. Dieser Befund legt es nahe, zu versuchen, auch den gestrichenen Termen innere Quantenzahlen j so zuzuordnen, daß nach der bewährten Auswahlregel $\Delta j = 0$ oder ± 1 das Auftreten der beobachteten und das Ausfallen der nicht beobachteten Linien erklärt werden kann. Dies gelingt, wenn wir den *gestrichenen Termen* die in Fig. 28, I rechts angegebenen Werte $j = 2, 1, 0$ zuschreiben. Dann ergeben sich in der Tat die sechs beobachteten Linien als nach der Auswahlregel erlaubte Übergänge. Außerdem wäre aber noch eine siebente Linie, nämlich dem Übergang $p'_3 \rightarrow 2p_3$ entsprechend, nach der

gewöhnlichen Auswahlregel nicht verboten. Für diese Linie würden bei der getroffenen Zuordnung die j -Werte von Anfangs- und Endterm gleich Null sein. Das Ausfallen dieser Linie läßt sich also aus *demselben Zusatzverbot* erklären, das wir schon früher (S. 91) zur Erklärung des Ausfallens der Interkombinationslinien $\nu = {}^1S_0 - {}^2^3P_0$ zwischen Singulett- und Triplettermen herangezogen haben, und wir können in dem neuen Falle eine Bestätigung dieses Zusatzverbotes erblicken.

Der l -Wert der p' -Terme. Wir sehen also, daß die gestrichenen Terme *dieselben j -Werte erhalten wie die normalen p -Terme*, und das ist der Grund, weswegen wir sie auch als p -Terme auffassen und ihnen dementsprechend *den Wert $l = 1$* zuordnen, zunächst natürlich rein formal und ohne uns darüber klar zu sein, was eine solche Zuordnung in diesem Falle bedeutet. Aus dieser Wahl von l für die gestrichenen Terme scheint insofern ein Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen zu entspringen, als nach der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ ein Übergang von p' nach p verboten ist. Wir werden später sehen, wie dieser Widerspruch zu erklären ist, und wollen zunächst weitere Gründe für die Richtigkeit unserer Zuordnung anführen.

Eine erste Bestätigung unserer Auffassung sehen wir in der Tatsache, daß die *Aufspaltungen der gestrichenen Terme fast dieselbe Größe haben wie die normalen $2p$ -Terme*. Aus diesem Umstande folgt, wie man aus Fig. 28, I leicht erkennt, der symmetrische Bau der Liniengruppe. Würden die gestrichenen Terme ein $l > 1$ haben, so wäre eine so große Aufspaltung unwahrscheinlich, es spricht also dieser Befund für unsere Zuordnung $l = 1$. Wir können aus der Größe der Aufspaltung aber auch schließen, daß die gestrichenen Terme nicht ein höheres Glied einer normalen p -Termfolge sein können, denn wir wissen, daß mit wachsender Lauf- oder Hauptquantenzahl die Aufspaltung der Terme stets stark abnimmt. Wir werden vielmehr zu der Auffassung gedrängt, daß die gestrichenen Terme den normalen Termen $2p_i$ hinsichtlich der Laufzahl analog sein müssen.

Die Intensitäten der Linien in den pp' -Gruppen. Auch die Intensität der Linien spricht sehr wesentlich für die Zuordnung $l = 1$ zu den gestrichenen Termen. Wenn wir für den Vergleich der Intensitäten wieder die qualitativen Regeln von SOMMERFELD

heranziehen, die wir auf Seite 59 angegeben und auf S. 85 für die Triplettspektren berichtet haben, so ist nach Teilregel 1 zu erwarten, daß diejenigen Linien am stärksten sind, für die im Anfangs- und Endzustande die Werte von j mit denen von k ($= l + 1$) übereinstimmen. Nun ist empirisch die Linie $r = 2p_1 - p'_1$ entschieden die stärkste, und da für diese $j = 2$ im Anfangs- und Endzustande ist, müssen wir annehmen, daß auch für den Anfangszustand $k = 2$, also $l = 1$ ist, in Übereinstimmung mit unserer schon getroffenen Zuordnung. Daß die Linie $r = 2p_2 - p'_2$ die nächststärkere ist, folgt dann aus Teilregel 2, und der Intensitätsunterschied zwischen den äußeren Komponenten ist schließlich im Einklange mit Teilregel 3. Wir möchten wenigstens darauf hinweisen, daß die quantitativen Intensitätsregeln von DORGELO, ORNSTEIN und BURGER für die hier angenommenen Werte von j und l die Intensitätsverhältnisse der Linien einer solchen pp' -Gruppe zu berechnen gestatten und daß die quantitativen Intensitätsmessungen in guter Übereinstimmung mit diesen Berechnungen sind.

Die Niveauschemata für die pp' -Gruppen der verschiedenen Spektren. Ehe wir dazu übergehen, die theoretische Deutung dieser neuen Terme zu besprechen, wollen wir in den Fig. 150 und 151, II die pp' -Gruppen der auf S. 188 genannten Spektren durch Niveauschemata darstellen, aus denen, wie bei den früheren Figuren der Termsysteme, die Werte der Terme und die Wellenlängen der Linien entnommen werden können. Es läge zunächst nahe, die neuen gestrichenen Terme und die Übergänge zwischen ihnen und den zum normalen System gehörigen Termen $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ in die früheren Niveauschemata einzutragen. Wir haben aber davon abgesehen, weil die Übersichtlichkeit dieser Figuren dadurch leiden würde. Es ließen sich die Niveaufiguren für die pp' -Gruppen leider auch nicht in demselben Frequenzmaßstabe zeichnen wie die Niveauschemata der entsprechenden Spektren. Der Frequenzmaßstab der neuen Figuren ist halb so groß wie der der bisherigen und aus den links neben jedem Niveauschema angebrachten Skalen ersichtlich. Für die in einer Figur vereinigten Spektren ist wieder die Skala der effektiven Quantenzahlen n^* , die wir in den Fig. 150 und 151, II rechts angebracht haben, dieselbe; die verschiedenen Frequenzmaßstäbe der zu einer Folge gehörigen Spektren stehen also wieder im Verhältnis $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{9} : \frac{1}{16}$.

Die Fig. 150 und 151, II zeigen deutlich, daß *die durch Z_a^2 dividierten Werte der p' -Terme* zunächst stark und dann immer weniger *zunehmen*, wenn wir vom Bogenspektrum zu den homologen höheren Funkspektren übergehen, im *Gegensatz zu den normalen Termen, die abnehmen*. Aus dieser Lagenänderung der gestrichenen Terme können wir wieder schließen, daß dieselben nicht etwa, wie man auf Grund ihrer relativ hohen Lage bei den Bogenspektren vermuten könnte, Quantenzuständen mit großen Werten der Hauptquantenzahl n entsprechen. Dann wäre eine so starke Abnahme der effektiven Quantenzahlen mit wachsendem Z völlig unverständlich. Ebenso wie aus der Größe der Aufspaltungen der gestrichenen Terme müssen wir vielmehr auch hieraus schließen, daß, wenn wir diesen Termen überhaupt eine Hauptquantenzahl n zuordnen können, dieselbe klein und wahrscheinlich dieselbe sein muß wie die der Terme $2p_i$.

Das Gesetz der irregulären Dubletts bei den pp' -Gruppen. Diese Vermutung wird bestätigt durch die von MILLIKAN und BOWEN gemachte Entdeckung, daß *für die Frequenzen der Linien der pp' -Gruppen das Gesetz der irregulären Dubletts gilt*. Dies zeigen die beiden Fig. 29 und 30, I, in denen für die beiden Gruppen von Spektren in Kurve I die Frequenzen der pp' -Gruppen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl aufgetragen sind. Es ergeben sich, wie man sieht, *gerade Linien*, d. h. das Gesetz der irregulären Dubletts ist erfüllt. Wir haben schon früher erkannt, daß ein irreguläres Dublett nur zwischen zwei Termen bestehen kann, die *dieselbe Hauptquantenzahl* haben. Wir sehen hierin also eine sehr sichere Bestätigung unserer Vermutung, daß *den gestrichenen Termen dieselbe Hauptquantenzahl zuzuordnen ist wie den Termen $2p$* , d. h. also für die Spektren Be I usw. $n = 2$ und für die Spektren Mg I usw. $n = 3$.

Übereinstimmung zwischen den Frequenzen $v = 2p - p'$ und $v = 1s - 2p$. Einen Schritt weiter zum theoretischen Verständnis der gestrichenen Terme führt uns die Bemerkung, daß *die Frequenzen der pp' -Linien nahezu übereinstimmen mit den Frequenzen $v = 1s - 2p$ der ersten Glieder der Hauptserien derjenigen Dublettspektren, die zu dem nächsthöheren Funkspektrum desselben Elements gehören*. Es ist also z. B. die Frequenz der pp' -Gruppe von Be I beinahe gleich der Frequenz des ersten Gliedes der Hauptserie von Be II. Um das zu zeigen, sind in

den Fig. 29 und 30, I als Kurven II auch die Frequenzen der ersten Glieder dieser Hauptserien mit eingezeichnet. Wie man sieht, stimmen z. B. für Mg I und Mg II die Frequenzen fast genau überein, mit wachsendem Z werden die Unterschiede größer.

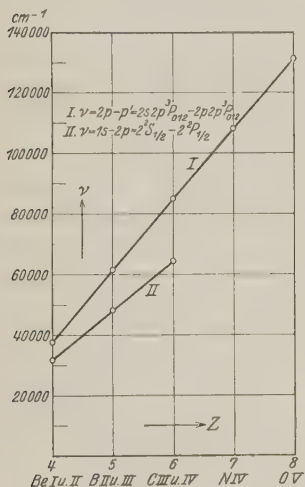


Fig. 29, I.

Lineare Beziehung zwischen Frequenz und Kernladungszahl für die pp' -Gruppen.

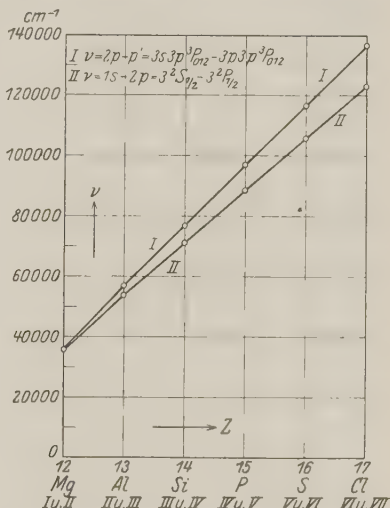


Fig. 30, I.

Die modellmäßige Deutung der p' -Terme. Dieser Befund legt folgende Deutung der gestrichenen Terme nahe: Die gestrichenen Terme entstehen aus den gewöhnlichen $2p$ -Termen dadurch, daß nicht das äußerste der zwei Valenzelektronen, das sich schon in einer p -Bahn mit $l = 1$ befindet, weiter angehoben wird, sondern, daß das zweite Valenzelektron, das sich beim normalen Term $2p$ in einer s -Bahn mit $l = 0$ befindet, auf die nächsthöhere p -Bahn mit $l = 1$ angehoben wird. Diese Annahme erklärt sofort den oben beschriebenen Befund. Denn wenn das innere Elektron bei Anwesenheit eines äußeren Elektrons von einer s -Bahn auf eine p -Bahn gehoben wird, so muß die Energie, die dazu erforderlich ist, mindestens von derselben Größenordnung sein wie die Energie, die erforderlich ist, um diesen Übergang bei Abwesenheit des äußeren Elektrons herbeizuführen. Aus dieser Überlegung folgt also die ungefähre Übereinstimmung der Frequenzen der pp' -Gruppen

mit den ersten Gliedern der Hauptserien der nächsthöheren Funkenspektren.

Die Termsymbole für die gestrichenen Terme. Die gestrichenen Terme entsprechen also — und darin liegt ihre prinzipielle Bedeutung — Atomzuständen, bei denen gegenüber dem Normalzustande des Atoms nicht nur *ein* Elektron auf eine höhere Quantenbahn angehoben ist, sondern *zwei*. Beide Valenzelektronen betätigen sich jetzt also auch als *Leuchtelektronen*. Wenn wir solche Atomzustände durch ein *Termsymbol* charakterisieren wollen, so ist ohne weiteres klar, daß es zur eindeutigen Festlegung nicht genügt, den Quantenzustand des äußersten Elektrons anzugeben, auf den sich unsere bisherigen Symbole immer bezogen, sondern wir müssen *die Quantenzustände beider Elektronen* angeben. Das wollen wir (vgl. hierzu und zu den folgenden Darlegungen F. HUND, Bd. IV d. Samml. § 20 und 21, S. 86 u. folg.)

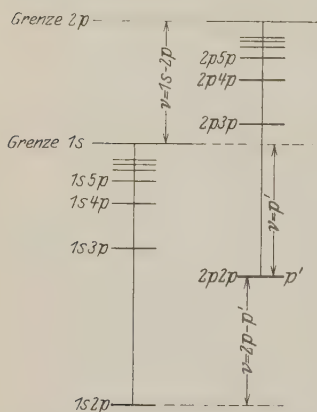


Fig. 31, I. Schematische Darstellung der Termfolgen $1smp$ und $2pmp$.

in der Weise tun, daß wir das l der beiden Valenzelektronen durch kleine Buchstaben s, p, d, f unter Hinzufügung der Laufzahlen oder der Hauptquantenzahlen n angeben. Dem Normalzustande des Erdalkaliatoms 1^1S_0 entspricht dann, wenn wir Laufzahlen benutzen, das Symbol $1s\ 1s$, den Termen $2p_{3,2,1} = 2^3P_{012}$ das Symbol $1s\ 2p$. Dem gestrichenen Term p' kommt dann in dieser Bezeichnung das Symbol $2p\ 2p$ zu, das also angibt, daß beide Valenzelektronen sich in p -Bahnen mit $l = 1$ befinden.

Die Grenze der p' -Terme. Aus dieser Schreibweise ergibt sich sofort eine sehr wichtige Eigenschaft der gestrichenen Terme. Der normale Term $1s\ 2p$ ist der tiefste Term einer Folge von Termen, denen die Symbole $1s\ 2p, 1s\ 3p, 1s\ 4p$ usw. zukommen. Diese Terme *konvergieren gegen das normale obere Nullniveau, das dem Zustande nach Abtrennung des äußersten Valenzelektrons entspricht, wenn sich das zweite Elektron in einer $1s$ -Bahn befindet*. Diese normale Termfolge ist in der linken Hälfte von Fig. 31, I in

der üblichen Weise dargestellt. Fassen wir auch die gestrichenen Terme als tiefste Terme einer Termfolge auf, so ist klar, daß diese Folge die Bezeichnungen erhält: $2p\,2p$, $2p\,3p$, $2p\,4p$ usw., und schon diese Bezeichnung läßt erkennen, daß diese Terme eine Folge bilden, die *einer anderen Grenze zustrebt, nämlich dem Zustande des Ions, bei dem sich nach Abtrennung des äußeren Elektrons das zweite Elektron in einer $2p$ -Bahn befindet*. Dies Niveau entspricht dem $2p$ -Term des nächsthöheren Dublett-funkenspektrums und *liegt also um die Frequenz $\nu = 1s - 2p$ des ersten Gliedes der Hauptserie dieses Spektrums höher als das normale Grenzniveau*. Die Folge der gestrichenen Terme und das $2p$ -Grenzniveau, gegen das diese Terme konvergieren, ist in der rechten Hälfte der Fig. 31, I eingetragen. Im allgemeinen sind zwar die höheren gestrichenen Terme $2p\,3p$ usw. nicht bekannt, aber die Grenze $2p$ läßt sich trotzdem genau festlegen, sobald nur das erste Glied der Hauptserie des nächsthöheren Dublett-funkenspektrums bekannt ist.

Der Zahlenwert der p' -Terme, bezogen auf die zugehörige Grenze. Die Fig. 31, I zeigt deutlich, daß die bisherige Angabe des Zahlenwertes eines gestrichenen Termes, bezogen auf die tiefere Konvergenzgrenze $1s$, zwar die Lage des Termes eindeutig bestimmt, daß aber *dieser Zahlenwert, mit $h \cdot c$ multipliziert, keineswegs identisch ist mit der Arbeit, die wir leisten müssen, um von diesem Zustande aus das äußere Elektron abzutrennen*. Wollen wir den Termwert finden, der diese physikalische Bedeutung wieder besitzt, so müssen wir die gestrichenen Terme auf die höhere Grenze $2p$ beziehen und also zu den bisherigen Zahlenwerten die Frequenzdifferenz der beiden Seriengrenzen oder, was dasselbe ist, die Frequenz des ersten Gliedes der Hauptserie $\nu = 1s - 2p$ des alkaliähnlichen Funkenspektrums addieren.

Wir stellen in den folgenden Tabellen 22 und 23 die Werte der normalen Terme $1s\,2p$ und die Werte der auf die Grenze $1s$ und auf die Grenze $2p$ bezogenen gestrichenen Terme $2p\,2p$ zusammen, wobei unsichere Werte eingeklammert sind.

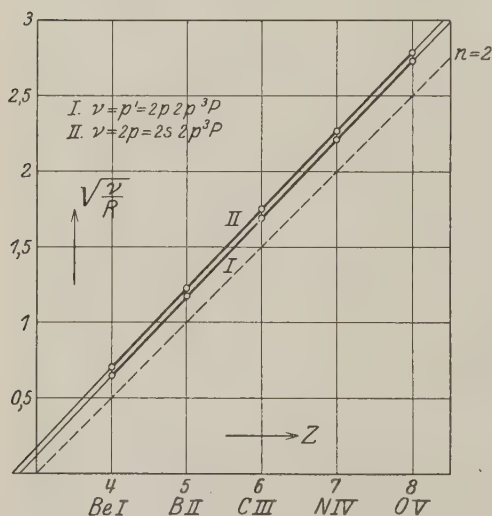
Wie man sieht, sind die Werte der Terme $2p\,2p$ nicht sehr verschieden von denen der Terme $1s\,2p$, was durchaus unseren Erwartungen entspricht, denn in beiden Fällen mißt der Termwert die Arbeit, die zur Abtrennung des äußersten Elektrons von einer $2p$ -Bahn aus aufgewendet werden muß, und der Unter-

Tabelle 22.

	1 s 2 p	p' (Grenze 1 s)	$\nu = 1s - 2p$	2 p 2 p	$\sqrt{\nu/R}$
Be I	53213	15498 +	31928 =	46426	0,65
B II	165363	103796 +	48359 =	152155	1,18
C III	331939	246908 +	64500 =	311408	1,69
N IV	(560000)	(451679) +	80455 =	(532134)	2,20
O V	(849000)	(715508) +	96367 =	(813875)	2,72

Tabelle 23.

	1 s 2 p	p' (Grenze 1 s)	$\nu = 1s - 2p$	2 p 2 p	$\sqrt{\nu/R}$
Mg I	39821,3	3852,16 +	35669,42 =	39521,58	0,600
Al II	114468	57772 +	53680 =	111452	1,009
Si III	217273	140297 +	77280 =	211577	1,388
P IV	346661	249640 +	88649 =	338289	1,758
S V	501618	384679 +	105866 =	490545	2,115

Fig. 32, I. Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme.

schied liegt nur darin, daß im ersten Falle das zweite Valenzelektron sich in einer 1s-Bahn, im zweiten in einer 2p-Bahn befindet.

Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme. Dieser Befund läßt erwarten, daß das Moseleysche Gesetz, das, wie wir früher gezeigt haben, für die normalen Terme 1s 2p gilt, auch für die auf die Grenze 2p bezogenen Terme 2p 2p seine Gültigkeit

behält. Daß das tatsächlich der Fall ist, zeigen die Fig. 32, I und 33, I, in denen wieder, wie früher, die $\sqrt{\nu/R}$ -Werte der Terme 2p 2p, die in der letzten Kolonne der Tabellen 22 und 23 angegeben sind, als Ordinaten und Z bzw. Z_a als Abszissen auf-

getragen sind. In Fig. 32, I gilt Kurve I für die Terme $2p\,2p$, Kurve II zum Vergleich für die normalen Terme $1s\,2p$. Wie wir sehen, ergibt sich auch für I eine Gerade, die fast genau parallel zu II verläuft. Dies beweist, daß wir auch die Terme $2p\,2p$ durch die Formel (33)

$$\left| \frac{\nu}{R} \right| = \frac{Z_a + s_a}{n}$$

darstellen können. Die Terme $1s\,2p$ und $2p\,2p$ unterscheiden sich dann nur durch den Wert der Abschirmungsgröße s_a , und zwar ist s_a für die Terme $2p\,2p$ kleiner als für die Terme $1s\,2p$, \bar{n} hat für beide Terme ausweislich der Parallelität denselben Wert, und dieser Wert weicht auch nicht wesentlich von $n = 2$ ab, da die beiden Geraden nahezu parallel zur gestrichelten Geraden $n = 2$ verlaufen. Dies Resultat ist im Einklang mit unserer Auffassung, daß wir dem Elektron, dessen Abtrennungsarbeit wir durch den Termwert messen, die Hauptquantenzahl $n = 2$ für diese Spektren zuordnen müssen.

Fig. 33, I gibt die Beziehung zwischen ν/R und Z für die gestrichelten Terme der Spektren Mg I bis S V. Es ergibt sich wieder nahezu eine Gerade. Die entsprechende Gerade für die normalen Terme ist nicht eingezeichnet, weil deren Punkte so nahe mit denen für die gestrichelten Terme zusammenfallen würden, daß sie sich in der graphischen Darstellung nicht trennen ließen. Wie man sieht, ist die Gerade der Fig. 33, I, wie wir erwarten, nahezu parallel zur gestrichelten Geraden $n = 3$. In der Tat haben wir ja auch, wenn wir statt der Laufzahlen die richtigen Hauptquantenzahlen einführen, die normalen Terme dieser Spektren als $3s\,3p$ und die gestrichelten als $3p\,3p$ zu bezeichnen.

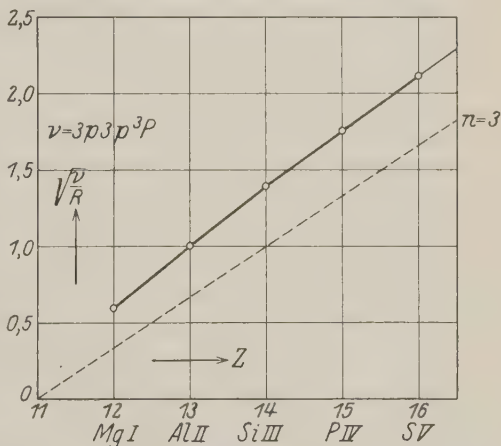


Fig. 33, I. Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme.

Die Russell-Saundersschen Symbole in ihrer verallgemeinerten Bedeutung. Nachdem wir gesehen haben, was für Quantenzahlen wir den beiden Valenzelektronen zuordnen müssen für den Fall, daß ein gestrichener Term vorliegt, wollen wir nun die wichtige Frage erörtern, *welche Atomzustände durch das Zusammenwirken der beiden einzelnen p -Elektronen entstehen können.* Ein Atomzustand ist zunächst wieder dadurch charakterisiert, daß sich die beiden Rotationsimpulse $s = \frac{1}{2}$ der Elektronen zu einer Resultierenden $S = \sum s$ zusammensetzen, die bei zwei Elektronen entweder gleich 0 oder gleich 1 sein kann. Im ersten Falle entstehen Singuletterme, im zweiten Tripletterme. Die gestrichenen Terme, die wir bisher kennengelernt haben, gehören zum Triplett-system, und ihr Triplettcharakter entsteht also genau wie bei den normalen Tripletttermen durch die Addition der gleichgerichteten Rotationsimpulse s der beiden Elektronen. Bei allen bisher behandelten normalen Termen lag nun der Fall vor, daß der Umlaufimpuls l derjenigen Elektronen, die neben dem eigentlichen Leuchtelektron außerhalb einer impulslosen abgeschlossenen Schale noch vorhanden waren, gleich 0 war. Bei allen normalen Termen der Singulett-Triplett-Spektren befand sich ja das zweite Elektron in einer s -Bahn mit $l = 0$. Bei den gestrichenen Termen stoßen wir zum ersten Male auf den Fall, daß das l dieses zweiten Elektrons nicht den Wert 0, sondern entsprechend einer p -Bahn den Wert $l = 1$ hat. Wir müssen dann, wie zuerst RUSSELL und SAUNDERS gezeigt haben, annehmen, daß sich auch die Einzelwerte von l zu einer Resultierenden $L = \sum l$ zusammensetzen, wobei unter $\sum l$ die vektorielle Resultante der Einzelimpulsmomente zu verstehen ist. Dabei sind natürlich wieder nur solche vektoriellen Zusammensetzungen gestattet, bei denen auch L ganzzahlig wird. Sind z. B. die l -Werte l_1 und l_2 der beiden einzelnen Elektronen wie in unserem bisher behandelten Falle gleich 1, so ergeben sich, wie Fig. 34, I zeigt, für L die drei möglichen Werte $L = 0, 1, 2$. Einer dieser Werte von L tritt nun für den Fall, daß die Einzelimpulse mehrerer Valenzelektronen von Null verschiedene Werte haben, an die Stelle der Größe l , die sich auf ein einzelnes Elektron bezieht. L bestimmt also den Charakter eines solchen Atomzustandes in derselben Weise, wie l den Zustand eines einzelnen Elektrons bestimmt. *Die Werte von L wollen wir bei der symbo-*

lischen Bezeichnung der Terme wieder durch Buchstaben, und zwar durch *große lateinische Buchstaben*, zum Ausdruck bringen; so bezeichnen wir einen Atomzustand mit $L = 0$ als S -Term, mit $L = 1$ als P -Term, mit $L = 2$ als D -Term usw. Als zweites Charakteristikum tritt zu der Angabe des Wertes von L noch die Angabe des Wertes von $S = \sum s$ ($s = 1/2$) hinzu. Diesen deuten wir wieder dadurch an, daß wir die Multiplizität $2S + 1$ als oberen Index dem großen lateinischen Buchstaben beifügen, also z. B. 1S , 3P , 1D usw. Schließlich setzen sich $S = \sum s$ und $L = \sum l$ wieder zu einem resultierenden Gesamtimpulsmoment j des Atoms zusammen, wobei die möglichen Werte von j bestimmt sind durch $S + L \geq j \geq |S - L|$. Den Wert von j fügen wir im Termsymbol wie früher rechts unten als Index hinzu, also z. B. 1S_0 , 3P_1 , 3D_2 , und kommen so formal wieder zu den uns schon geläufigen *Russell-Saundersschen Symbolen*, wobei wir nur bedenken müssen, daß die Buchstaben entsprechend der Definition von L jetzt eine viel allgemeinere Bedeutung haben und sich nicht lediglich auf ein einzelnes Elektron beziehen, sondern auf einen Atomzustand, der durch das Zusammenwirken mehrerer Elektronen zustande kommt. Indessen fügt sich das Russell-Saunderssche Symbol, so wie wir es früher bei den normalen Termen eingeführt hatten, in den Rahmen der nun gegebenen allgemeinen Definition zwanglos ein. Es entspricht nämlich dem speziellen Fall, daß nur ein einziges Valenzelektron einen von 0 verschiedenen Wert von l hat. Dann ist $L = l$ und also gleich dem Umlaufimpuls dieses einzigen Elektrons.

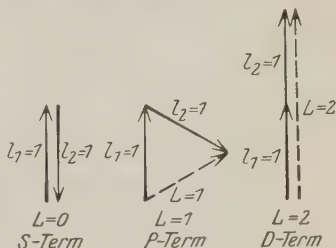


Fig. 34, I. Zusammensetzung der l -Vektoren zur Resultante L für den speziellen Fall $l_1 = l_2 = 1$.

Die Russell-Saundersschen Symbole für die p' -Terme. Kehren wir nach dieser allgemeineren Betrachtung zu unserem Spezialfall der Spektren mit zwei Valenzelektronen zurück, so müssen wir überlegen, was für Atomzustände durch die Zusammenwirkung oder, wie der übliche Ausdruck lautet, die Kopplung zweier Elektronen mit $l = 1$ entstehen können. Es ergeben sich bei dieser Kopplung, wie wir schon an Hand von Fig. 34, I gezeigt haben, die drei möglichen Werte $L = 0, 1$ und 2 . Berück-

sichtigen wir außerdem, daß $S = \sum s$ die Werte 0 und 1 haben kann, so sehen wir, daß folgende *zehn Zustände* entstehen können mit den Russell-Saundersschen Symbolen

$$\begin{array}{ccc} {}^1S_0 & {}^1P_1 & {}^1D_2 \\ {}^3S_1 & {}^3P_{012} & {}^3D_{123} \end{array}$$

Diese zehn Zustände (den beiden letzten Symbolen entsprechen je drei Terme) sollten aber nur dann sämtlich auftreten, wenn die beiden Elektronen, durch deren Kopplung sie entstehen, *nicht äquivalent* im Sinne des Paulischen Prinzips sind. Sobald die beiden Elektronen verschiedene Hauptquantenzahlen haben, ist das der Fall, und wir erwarten tatsächlich diese sämtlichen zehn Terme; haben die beiden Elektronen aber dieselbe Hauptquantenzahl und sind also *äquivalent*, so fällt, wie die genaue Diskussion auf Grund des Äquivalenzprinzips zeigt, die *Hälfte der Terme aus und es sind nur folgende Terme gestattet*:

$${}^1S_0 \quad {}^3P_{012} \quad {}^1D_2.$$

An Triplettermen haben wir also *nur* ${}^3P_{012}$ zu erwarten.

Für die gestrichenen Terme, die wir bisher kennengelernt haben, sind, wie wir aus der Gültigkeit des Moseleyschen Gesetzes erkannt haben, tatsächlich die *Hauptquantenzahlen der beiden einzelnen Elektronen identisch*, es ist für die Reihe Be I, B II, C III für beide Elektronen $n = 2$ und für die Reihe Mg I, Al II, Si III, P IV, S V für beide Elektronen $n = 3$. Diese Elektronen sind also äquivalent. Wir haben demnach als *einzige Tripletterme nur* ${}^3P_{012}$ zu erwarten, und es kann kein Zweifel bestehen, daß die experimentell aus den pp' -Gruppen erschlossenen Terme p' mit diesen theoretisch geforderten zu identifizieren sind.

Die Terme 1S_0 und 1D_2 . Außerdem sollten aber noch Linien auftreten, die nicht zu dem gewöhnlichen Seriensystem gehören und als Kombinationen der zu erwartenden anomalen Terme 1S_0 und 1D_2 mit Termen des normalen System zu deuten wären. Die Identifikation solcher Linien ist für die bisher behandelten Spektren nur bei Mg I gelungen. R. A. SAWYER¹ deutet zwei schwache Linien bei $\lambda = 2768,57$ und $\lambda = 2765,44$ als die Kombinationen $3^3P_2 - 3^1D_2$ und $3^3P_1 - 3^1D_2$, wobei also 3^1D_2 der anomale Term sein soll, dessen Existenz durch die theoretische

¹ R. A. SAWYER, Journ. Opt. Soc. Bd. 13, S. 431. 1926.

Deutung der gestrichenen Terme vorausgesagt wird. Auf die normale Grenze bezogen, hat dieser Term dann die Größe ${}^1D_2 = 3651,1 \text{ cm}^{-1}$, und auf die höhere Grenze bezogen den Wert ${}^1D_2 = 39320,5 \text{ cm}^{-1}$. Vergleichen wir diesen Wert mit dem des anomalen p' -Terms ${}^3P_{012} = 39521$, so sehen wir, daß diese beiden Terme sehr nahe beieinander liegen. Dies entspricht unserer Erwartung, da ja diese Terme sich hinsichtlich ihrer Entstehung lediglich durch die Art der Zusammensetzung der l -Vektoren der beiden Elektronen unterscheiden. Die dadurch auftretenden Energiedifferenzen können nicht groß sein. Weitere solche Terme, insbesondere 1S_0 -Terme, sind bisher in diesen Spektren nicht gefunden worden.

Das vollständige Termsymbol. Es ist zu beachten, daß die Angabe des Russell-Saundersschen Symbols in der soeben gegebenen Definition zur eindeutigen Festlegung eines Atomzustandes *nicht ausreicht*. Das erkennen wir schon daraus, daß wir durch dasselbe Symbol ${}^3P_{012}$ sowohl den normalen wie auch den gestrichenen Term eines Atoms mit zwei Valenzelektronen bezeichnen. Wollen wir den Zustand des Atoms eindeutig festlegen, so müssen wir außer dem Russell-Saundersschen Symbol noch angeben, *in was für Quantenzuständen sich die einzelnen Elektronen befinden*, aus denen sich der durch das Russell-Saunderssche Symbol gekennzeichnete Zustand ergibt. Zur Angabe des Zustandes der einzelnen Elektronen hatten wir schon kleine Buchstaben benutzt. Wir werden nun zur *eindeutigen* Festlegung der Atomzustände diese beiden Bezeichnungen kombinieren. Handelt es sich z. B. um den tiefsten normalen Triplett- ${}^3P_{012}$ Term, so befindet sich das eine Valenzelektron in einer $1s$ -Bahn, das zweite Elektron in einer $2p$ -Bahn. Eine eindeutige Bezeichnung für diesen Zustand ist also das Symbol

$$1s\,2p\,{}^3P_{012}.$$

Für den gestrichenen Term ${}^3P_{012}$ wissen wir, daß sich die beiden Einzelektronen in $2p$ -Bahnen befinden, und das *eindeutige* Symbol lautet also

$$2p\,2p\,{}^3P_{012}.$$

Die beiden Zustände, die bei zwei äquivalenten p -Elektronen außerdem noch möglich sind, erhalten dann die *eindeutigen* Symbole

$$2p\,2p\,{}^1S_0, \quad 2p\,2p\,{}^1D_2.$$

Diese eindeutigen Termsymbole sind natürlich reichlich unbequem zu schreiben und noch unbequemer auszusprechen. Deshalb wird man sich natürlich in allen den Fällen, in denen von vornherein klar ist, in was für Quantenzuständen sich die einzelnen Elektronen befinden, auf das Russell-Saunderssche Symbol beschränken.

Eine andere Möglichkeit, Zustände, die dasselbe Russell-Saunderssche Symbol, aber verschiedene Quantenzahlen der Einzelektronen haben, zu unterscheiden, besteht darin, den *Strichindex* auch beim Russell-Saundersschen Symbol zu verwenden. Der Index wird häufig auch als Querstrich über dem großen Buchstaben angebracht, und wir schreiben also

$$2p\,2p\,^3P_{012} = ^3P'_{012} = ^3\bar{P}_{012}.$$

Diese Unterscheidung genügt, wenn außer den normalen Termen nur eine Sorte von anomalen Termen vorkommt; wenn aber mehr als zwei verschiedene Zustände auftreten, wie es bei den komplizierten Spektren der Fall ist, so gibt nur die Angabe der Quantenzustände aller Einzelektronen und des Russell-Saundersschen Symbols eine eindeutige Definition des Atomzustandes.

Die verallgemeinerten Auswahlregeln. Wir müssen nun auf die Frage eingehen, durch welche Auswahlregeln nicht nur die Übergänge zwischen den normalen Termen, sondern auch zwischen gestrichenen Termen und normalen Termen bestimmt sind. Zunächst stellen wir fest, daß die Auswahlregel für j unverändert bestehen bleibt. Die sechs Linien einer pp' -Gruppe ließen sich zwanglos durch die Regel $\Delta j = 0, \pm 1$ und das Zusatzverbot für den Übergang $0 \rightarrow 0$ erklären. Sodann werden wir versuchen, eine Auswahlregel für L zu formulieren. Dabei überträgt sich für die Kombinationen zwischen normalen Termen die bisher für l gültige Auswahlregel unverändert auf L , und es gilt also für diese $\Delta L = \pm 1$. Dagegen sehen wir, daß die gestrichenen 3P -Terme mit den ungestrichenen 3P -Termen kombinieren, so daß hier der Übergang $\Delta L = 0$ *erlaubt* ist. Da Übergänge, für die $\Delta L > 1$ ist, tatsächlich in allen den Spektren, für deren Terme die Zuordnung einer Quantenzahl L einen Sinn hat, nicht auftreten (abgesehen von seltenen Ausnahmefällen), so können wir die Auswahlregel für L dahin formulieren, daß $\Delta L = 0$ *oder* ± 1 sein muß. In dieser Form ist die Auswahlregel zwar eine *notwendige*, aber keineswegs *hinreichende* Bedingung für die Aus-

wahl der Kombinationen. Denn für die Kombinationen zwischen normalen Termen gilt nur $\Delta L = \pm 1$, und die Übergänge $\Delta L = 0$ kommen unter normalen Anregungsbedingungen nicht vor. Andererseits kombinieren die gestrichenen Terme mit den normalen Termen nur nach $\Delta L = 0$, und Übergänge zwischen den gestrichenen P -Termen und normalen S - und D -Termen kommen nicht vor. Die Auswahlregel für L bedarf also noch einer Ergänzung. Diese finden wir darin, daß wir außer den Änderungen von L auch die Änderungen der l -Werte der einzelnen Elektronen betrachten.

Dann bleibt natürlich für die Übergänge zwischen normalen Termen *die alte Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ für das Elektron, das springt, unverändert bestehen*. Dieselbe Auswahlregel erklärt aber auch das Auftreten der Kombination pp' , denn wenn wir hier die eindeutigen Symbole einführen, so entspricht einer pp' -Gruppe der Übergang

$$2p\,2p\,{}^3P_{012} \rightarrow 1s\,2p\,{}^3P_{012}.$$

Es ändert also wieder *ein* Elektron seinen Quantenzustand, und für diesen Übergang ist $\Delta l = 1$. Dagegen vermag die einfache Regel $\Delta l = \pm 1$ nicht das Ausfallen der Übergänge von den gestrichenen Termen zu den normalen S - und D -Termen zu erklären. Schreiben wir die Übergänge von den gestrichenen p -Termen zu den tiefsten normalen 3S - und 3D -Termen in den ausführlichen Symbolen, so lauten sie

$$2p\,2p\,{}^3P_{012} \rightarrow 1s\,2s\,{}^3S_1$$

$$2p\,2p\,{}^3P_{012} \rightarrow 1s\,3d\,{}^3D_{123},$$

Wir sehen hieraus, daß diesen Kombinationen Übergänge entsprechen würden, bei denen *beide* Valenzelektronen ihren Quantenzustand ändern müßten. Wir haben bisher noch keine Linien oder Liniengruppen kennengelernt, die diesen Fall realisieren. Tatsächlich kommen aber, wie wir bald sehen werden, solche Fälle vor. Wir wollen nun, den noch zu besprechenden Tatsachen vorausgreifend, die Auswahlregel, die auch diese Fälle umfaßt und die notwendige Ergänzung zu $\Delta L = 0$ oder ± 1 darstellt, formulieren, ohne auf ihre theoretische Ableitung einzugehen. Sie lautet nach HEISENBERG¹:

¹ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 841. 1925.

1. Wenn nur ein Elektron seinen Quantenzustand ändert, so treten lediglich die Übergänge auf, für die das Δl dieses einen Elektrons gleich ± 1 ist. Dabei ist es gleichgültig, welches von mehreren etwa vorhandenen Leuchtelektronen springt.

2. Wenn zwei Elektronen ihren Quantenzustand ändern, so kommen nur solche Übergänge vor, bei denen für das eine Elektron $\Delta l_1 = \pm 1$ und für das andere Elektron $\Delta l_2 = \pm 2$ ist.

Diese Auswahlregel erklärt nicht nur das Auftreten der pp' -Gruppen, sondern auch das Ausfallen der auf Seite 203 angegebenen Übergänge von den p' -Termen zu den normalen 3S - und 3D -Termen. Denn im ersten Falle ist $\Delta l_1 = \Delta l_2 = +1$, und im zweiten Falle ist $\Delta l_1 = +1$ und $\Delta l_2 = -1$. Solche Übergänge sind verboten, obwohl $\Delta L = \pm 1$ ist. Wir werden sehen, daß die Heisenbergsche Auswahlregel auch in den komplizierteren Fällen, die wir noch zu besprechen haben werden, im Einklange mit der Erfahrung steht. Sie ist von LAPORTE und RUSSELL verallgemeinert worden für den Fall, daß beliebig viele Elektronen springen. Es erübrigt sich aber, hierauf einzugehen, da in diesem Buche solche Fälle, wo mehr als zwei Elektronen springen, nicht zur Behandlung kommen werden.

Die pp' -Gruppen von Zn I, Cd I und Hg I. Wir wollen das über die pp' -Gruppen der Spektren mit zwei Valenzelektronen vorliegende Beobachtungsmaterial noch ergänzen durch Angabe dieser Liniengruppen für die Bogenspektren von Zn, Cd und Hg. Für Cd sind die betreffenden Linien von RUARK¹, für Zn und Hg von SAWYER² angegeben und im obigen Sinne gedeutet worden. In Fig. 152, II sind die Niveauschemata dieser pp' -Gruppen in derselben Weise wie in Fig. 150 und 151, II dargestellt. Zunächst müssen wir darauf hinweisen, daß diese Gruppen nicht in der Vollständigkeit bekannt sind wie die früher besprochenen. Statt sechs Linien sind nämlich immer nur vier beobachtet, die, wie aus Fig. 152, II ersichtlich ist, den Kombinationen der Grundterme $2p_i$ mit den beiden gestrichenen Termen p'_2 und p'_3 entsprechen. Dagegen fehlen die Linien, die von p'_1 ausgehen würden. Ob dieser Term tatsächlich ausfällt, oder ob diese Linien nur anomal schwach sind, so daß sie sich bisher der Beobachtung

¹ A. E. RUARK, Journ. Opt. Soc. Bd. 11, S. 199. 1925.

² R. A. SAWYER, Journ. Opt. Soc. Bd. 13, S. 431. 1926.

entzogen haben, oder ob, wie FOOTE, TAKAMINE und CHENAULT¹ vermuten, die Terme p'_1 mit p'_2 zusammenfallen, so daß z. B. bei Cd die Linien $\lambda = 2329,27$ und $\lambda = 2267,64$ enge Doppel-
linien sind, läßt sich bisher nicht entscheiden. Für die
letzttere Annahme spricht die Tatsache, daß die Intensitäten
anders sind, als man sie nach den Intensitätsregeln erwarten
sollte. Z. B. ist für Cd die Linie $\lambda = 2329,27$ wesentlich stärker
als die anderen. Wir haben in Fig. 152, II diese Terme p'_1 so ein-
getragen, wie man sie bei normalen Ausspaltungsverhältnissen
erwarten würde, wobei natürlich durchaus fraglich bleibt, ob das
richtig ist.

Die negativen Werte der p' -Terme. Diese gestrichenen Terme
von Zn I, Cd I und Hg I zeigen noch eine weitere Eigentüm-
lichkeit. Wie man aus Fig. 152, II ersieht, liegen sie im Niveau-
schema *über dem der Ionisierungsspannung und der Konvergenz-
grenze der normalen Termfolgen entsprechenden Nullniveau*, das
in Fig. 152, II durch die obere horizontale Linie angegeben ist.
*Die Zahlenwerte der gestrichenen Terme, auf diese normale Grenze
bezogen, sind also negativ.* Ein solcher Befund kann uns nicht
überraschen. Denn wie wir uns an Fig. 31, I, S. 194 schon klar ge-
macht haben, bilden die gestrichenen Terme ja die Grundglieder
von Termfolgen, die einer höheren Grenze zustreben, so daß die
Mehrzahl derselben über dem normalen Nullniveau liegen muß.
Hier haben wir nur den Sonderfall, daß schon die *tieftsten* ge-
strichenen Terme oberhalb dieser Grenze der normalen Terme
liegen. Daß diese Lage durchaus dem entspricht, was wir auf
Grund der theoretischen Vorstellungen über ihr Zustandekommen
zu erwarten haben, erkennen wir sofort, wenn wir die Werte
der gestrichenen Terme berechnen bezogen auf die Grenze, der
die Folge der gestrichenen Terme mit wachsender Hauptquanten-
zahl zustrebt. Dazu müssen wir zu den auf die normale Grenze
bezogenen Werten der gestrichenen Terme die Differenz der Grenzen
 $\nu = 1s - 2p$ addieren. Diese Berechnung gibt die folgende
Tabelle 24.

Wenn wir die erste und letzte Kolonne der Tabelle 24 ver-
gleichen, sehen wir, daß nun *die Zahlenwerte der Terme $1s\ 2p\ ^3P_0$
und $2p\ 2p\ ^3P_0$ sehr nahe übereinstimmen*, was völlig unseren Er-

¹ P. D. FOOTE, T. TAKAMINE u. R. L. CHENAULT, Phys. Rev. Bd. 26,
S. 174. 1925.

wartungen entspricht. Dabei ist allerdings der Wert für Hg nicht sehr sicher, da es fraglich ist, ob das von CARROLL angegebene erste Glied der Hauptserie von Hg II zu Recht besteht.

Tabelle 24.

	$2p_3 = 1s\,2p\,^3P_0$	p'_3 (Grenze $1s$)	$1s - 2p_2$	$2p\,2p\,^3P_0$
Zn	43455,0	—4409,5 + 48483,2 =	44073,7	
Cd	42424,5	—1457,7 + 44135,3 =	42677,6	
Hg	46536,2	—7860 + 51485 =	43625	

Die pp' -Gruppen von Ga II, Ge III, In II und Sn III. Kurz vor Abschluß dieses Buches sind durch eine Arbeit von R. J. LANG¹ auch die pp' -Gruppen der Zn I ähnlichen Funkenspektren Ga II und Ge III und des Cd I ähnlichen Funkenspektrums In II bekannt geworden, während die pp' -Gruppen von Sn III der Arbeit von GREEN und LORING¹ zu entnehmen sind. Wir stellen diese Gruppen in der üblichen Weise in den Fig. 153 und 154, II zusammen, wobei darauf hinzuweisen ist, daß die Termwerte von In II nicht genau bekannt sind, sondern nur dadurch annähernd bestimmt werden können, daß sie sich in die Folge von Cd I nach Sn III einfügen müssen. Wie wir sehen,

Tabelle 25.

	$2p_3 = 1s\,2p\,^3P_0$	p'_3 (Grenze $1s$)	$1s - 2p_2$	$2p\,2p\,^3P_0$	$\sqrt{v/R}$
Zn I	43455	—4409,5 + 48483,2 =	44073,7		0,633
Ga II	113332	46000 + 65167 =	111167		1,008
Ge III	214263	128305 + 81307 =	209612		1,382
Cd I	42424,5	—1457,7 + 44135,3 =	42677,6		0,623
In II	(106000)	(46667) + 57185 =	(103852)		(0,970)
Sn III	189691	115039 + 69564 =	184603		1,298

rücken wie bei den früher behandelten Folgen die p' -Terme mit wachsendem Z_a herunter. Beziehen wir ihre Werte aber auf die höhere Grenze, so stimmen dieselben wieder mit denen der Terme $1s\,2p\,^3P$ nahezu überein, wie die Tabelle 25 zeigt.

¹ Literaturangaben siehe bei den Niveaufiguren 66 und 69, II dieser Spektren.

Für die auf die Grenze $2p$ bezogenen p' -Terme gilt dann auch, wie Fig. 35, I und 36, I zeigen, das *Moseleysche Gesetz*, wobei die Geraden nahezu parallel zur gestrichelten Geraden $n = 3$ sind, wie wir es in Analogie zu den Verhältnissen bei den normalen p -Termen erwarten.

Der Term $2p\ 2p\ ^1D_2$ bei Zn I. Für Zn I sind von R. A. SAWYER zwei Linien angegeben worden, die zur Identifikation des theoretisch zu erwartenden Terms $2p\ 2p\ ^1D_2$ führen. Diese Linien liegen bei $\lambda = 2086,72$ und $\lambda = 2070,11$ und sind die Kombinationen $\nu = 1s\ 2p\ ^3P_2 - 2p\ 2p\ ^1D_2$ und $\nu = 1s\ 2p\ ^3P_1 - 2p\ 2p\ ^1D_2$. Die Linien fallen fast genau mit der pp' -Gruppe zusammen, unterscheiden sich aber von dieser durch ihr Aussehen. Für den Term 1D_2 ergeben sich hieraus die Werte

$$\begin{array}{ll} ^1D_2 \text{ (Grenze } 1s) & 2p\ 2p\ ^1D_2 \\ - 5033 & 43450 \end{array}$$

Der letztere stimmt also fast genau mit den Werten von $1s\ 2p\ ^3P_0$ und $2p\ 2p\ ^3P_0$ überein, was man nach ihrer theoretischen Deutung erwarten muß.

Die Intensität der pp' -Gruppen in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen. Wir möchten noch eine Bemerkung anfügen zur Erklärung der experimentell festgestellten Tatsache, daß die pp' -Gruppen in den Spektren Zn I, Cd I und Hg I viel weniger intensiv auftreten als in den analogen Funkenspektren oder auch z. B. bei Mg I. Es hängt dies unmittelbar mit der Lage der gestrichenen Terme oberhalb der Ionisierungsspannung zusammen.

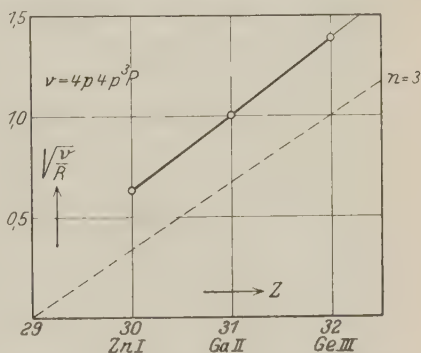


Fig. 35, I. Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme der Spektren Zn I, Ga II u. Ge III.

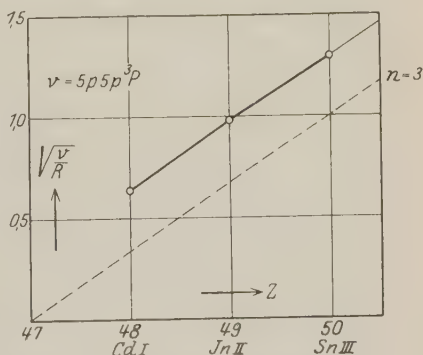


Fig. 36, I. Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme der Spektren Cd I, Jn II und Sn III.

Die Anregung der energiereichen Zustände der Atome in einer Entladung erfolgt im allgemeinen durch den Stoß von Elektronen. Dabei wollen wir zunächst folgenden Fall annehmen: Die Bedingungen der Entladung (evtl. auch einer reinen Elektronenstoßanordnung) seien so, daß die auf die *freie Weglänge des Elektrons entfallende Spannung groß ist* und also das Elektron beim Zusammenstoß mit einem Atom die nötige kinetische Energie besitzt, um die zur Anregung eines bestimmten Zustandes notwendige Energie durch den Stoß zu übertragen. Betrachten wir unter Annahme dieser Bedingungen die Anregung der gestrichenen Terme, so kann es trotzdem zunächst noch fraglich erscheinen, ob ein Elektron, das die nötige Energie besitzt, auch in der Lage ist, ein im Normalzustand $1s\ 1s\ ^1S_0$ befindliches Atom direkt in den Zustand $2p\ 2p\ ^3P_{012}$ zu bringen. Denn dazu müssen, wie man sieht, *zwei Elektronen gleichzeitig durch den Stoß eines Elektrons angehoben werden*. Daß dies tatsächlich möglich ist, hat A. E. RUARK¹ experimentell nachgewiesen, indem er mit einer Elektronenstoßanordnung, die den oben gestellten Anforderungen genügte, das Auftreten der pp' -Gruppe von Mg gerade bei der Spannung beobachtete, die man nach der Lage der p' -Terme im Niveauschema als erforderlich ansehen muß. Dagegen konnte die pp' -Gruppe von Cd erst beobachtet werden bei Spannungen, die *höher* waren als die minimal erforderlichen, und zwar so hoch, daß auch das erste Glied der Hauptserie von Cd II angeregt wurde. Dies erklärt sich aus der Lage der p' -Terme dicht oberhalb der Ionisierungsgrenze. Da die Elektronen, die imstande wären, die p' -Terme direkt anzuregen, eine Energie haben müssen, die *etwas größer ist als die Ionisierungsspannung*, so werden diese Elektronen bevorzugt das Cd-Atom *ionisieren* und *nicht* den p' -Term anregen, denn die Wahrscheinlichkeit der Ionisation ist wesentlich größer als die der Anregung eines solchen anomalen Zustandes. Ist aber die Energie des stoßenden Elektrons so groß, daß das Cd-Atom nicht nur ionisiert, sondern das entstehende Ion auch *noch im $2p$ -Zustand angeregt* ist, so kann der p' -Term dadurch entstehen, daß sich an das im $2p$ -Zustand befindliche, angeregte Ion ein Elektron anlagert. Dann ist die Möglichkeit für die Entstehung des Zustandes $2p\ 2p$ gegeben im Einklang mit der Beobachtung von RUARK. Allerdings wird dieser Fall

¹ A. E. RUARK, Journ. Opt. Soc. Bd. 11, S. 199. 1925.

selten eintreten, da die Anlagerung des Elektrons während der kurzen Lebensdauer des nicht metastabilen $2p$ -Zustandes des Ions erfolgen muß. Da aber infolge der Ionisation viele freie Elektronen vorhanden sind, so dürfte dieser Prozeß doch zur Erklärung der geringen Intensität der pp' -Linien ausreichend sein.

Beobachten wir demnach schon Unterschiede bei der Anregung der pp' -Gruppen je nach der Lage der p' -Terme unterhalb oder oberhalb der Ionisierungsgrenze unter Bedingungen, die für die Anregung der p' -Terme besonders günstig sind, so haben wir noch stärkere Unterschiede in einer Lichtquelle zu erwarten, bei der, wie z. B. bei einem Bogen in Luft, die Bedingungen so sind, daß die Elektronen *auf einer freien Weglänge nur einen Bruchteil der Energie bekommen, die zur Anregung eines p' -Terms erforderlich ist.* In diesem Falle geht die Anregung der höheren Energieniveaus in der Weise vor sich, daß das Atom durch vielfache, schnell aufeinanderfolgende Stöße *von Stufe zu Stufe angeregt* wird. Dann ist es auch schon bei Mg, wo die p' -Terme noch unterhalb der Ionisierungsspannung liegen, unwahrscheinlich, daß ein bereits im $2p$ -Zustand befindliches Atom die Energie aufnimmt, durch die es in den p' -Zustand versetzt wird. Denn diese Energie ist immer groß gegenüber anderen Energiebeträgen, die das Atom sonst noch aufnehmen kann, und die dazu dienen, das schon im $2p$ -Zustande befindliche Elektron auf noch höhere Bahnen anzuheben. Liegt nun gar der p' -Term oberhalb der Ionisierungsspannung, so führt die stufenweise Anregung *stets zur Ionisierung* und auf diesem Wege niemals zur Anregung des p' -Terms. Aus dieser Überlegung erklärt sich also auf Grund der theoretischen Deutung zwanglos, daß die pp' -Gruppen in den Spektren besonders schwach auftreten, in denen die p' -Terme oberhalb der Ionisierungsspannung liegen¹.

Die pp' -Gruppen in Absorption. Auch eine weitere Beobachtung von FOOTE, TAKAMINE und CHENAULT² erklärt sich auf Grund ähnlicher Überlegungen. Diese Verfasser erzeugten in

¹ Eine weitere Ursache der geringen Intensität der pp' -Linien für den Fall, daß der p' -Term über der Ionisierungsgrenze liegt, ist nach E. FUES (ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 726. 1927) dadurch gegeben, daß für solche p' -Zustände eine Wahrscheinlichkeit für den spontanen Zerfall in ein unangeregtes Ion und ein Elektron besteht.

² P. D. FOOTE, T. TAKAMINE u. R. L. CHENAULT, Phys. Rev. Bd. 26, S. 165. 1925, insbesondere Fig. D, S. 173.

einem langen Rohre eine Entladung in Cd-Dampf bei relativ starken Strömen und niedrigen Spannungen, so daß man annehmen kann, daß die auf eine freie Weglänge der Elektronen entfallende Spannung klein war und also nur die niedrigen Anregungsstufen direkt, die höheren dagegen nur durch Mehrfachstöße angeregt wurden. Die pp' -Gruppe von Cd trat infolgedessen auch nur ganz schwach in Emission auf. Die Verfasser stellten nun vor das Entladungsrohr eine kontinuierliche Lichtquelle und beobachteten die Absorption des leuchtenden Cd-Dampfes. *Die Linien der pp' -Gruppe traten dann als kräftige Absorptionslinien auf*, während alle anderen Cd-Linien als Emissionslinien auf dem kontinuierlichen Grunde bestehen blieben. Diese Beobachtung ist so zu erklären: In der Entladung sind nur sehr wenige Cd-Atome im Zustande $p' = 2p\ 2p$ und infolgedessen ist die Emission der pp' -Linien sehr schwach. In der Entladung sind aber viele Atome im angeregten Zustande $1s\ 2p$, und alle diese Atome *sind befähigt, die pp' -Frequenzen*, die von der kontinuierlichen Lichtquelle angeboten werden, *zu absorbieren*, wobei das innere Elektron von $1s$ nach $2p$ springt. Aus der Tatsache, daß die pp' -Linien wirklich in Absorption auftreten, können wir schließen, daß die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges des inneren Elektrons recht groß ist und mindestens dieselbe Größenordnung erreicht wie die Übergangswahrscheinlichkeiten der normalen Absorptionslinien.

§ 2. Die pp' -Gruppen der Spektren von Atomen und Ionen mit drei Valenzelektronen.

Ehe wir auf die Besprechung der spektroskopischen Befunde eingehen, die wir bei den Spektren der Elemente mit zwei Valenzelektronen in den langen Horizontalreihen des periodischen Systems, insbesondere bei den Bogenspektren von Ca, Sr und Ba, vorfinden, wollen wir die Behandlung der anomalen Liniengruppen bei den Spektren mit drei Valenzelektronen vorwegnehmen, weil hier Beobachtungen und theoretische Deutung ganz analog sind zu dem, was wir bei Spektren mit zwei Valenzelektronen schon kennengelernt haben.

Die Liniengruppen. Bei den Spektren mit drei Valenzelektronen, und zwar bei C II, N III, O IV und Al I, Si II, P III,

Linien am stärksten sein, für die $\Delta j = \Delta L = 0$ ist. Dies sind die beiden mittleren Linien. Schwächer sollten die Linien sein, die $\Delta j = \pm 1$ entsprechen, und dies trifft auch für die beiden äußeren Komponenten zu.

Die pp' -Gruppen in den verschiedenen Spektren. In den Fig. 155 und 156, II stellen wir in derselben Weise wie bei den Triplettspektren das bisher über diese pp' -Gruppen vorliegende Beobachtungsmaterial graphisch dar. Für das Bogenspektrum von B ist die Liniengruppe bisher noch nicht bekannt, dagegen tritt sie in den Funkenspektren C II, N III, O IV nach BOWEN und MILLIKAN¹ sehr stark und charakteristisch auf. Für Al I ist die Liniengruppe von PASCHEN² angegeben und von BOWEN und MILLIKAN¹ gedeutet worden. Die Linien fallen fast genau mit den starken Linien der pp' -Gruppe von Al II zusammen, so daß eine der vier Linien von diesen verdeckt ist. Sie sind auch wesentlich schwächer als diese, was wir auf Grund der Überlegungen, die wir bei Zn, Cd und Hg mitgeteilt haben, sofort verstehen, wenn wir, wie Fig. 156, II zeigt, feststellen, daß die p' -Terme für Al I oberhalb der Ionisierungsgrenze liegen. Im übrigen erkennen wir wieder aus Fig. 155 und 156, II, daß bei der dort gewählten Art der Auftragung (gleicher Maßstab der effektiven Quantenzahlen für alle Spektren einer Figur) die Niveaus der gestrichenen Terme mit wachsender Kernladungszahl erst stark und dann immer weniger herunterrücken. Die Tatsache, daß sie sich in dieser Hinsicht wie auch in ihren sonstigen Eigenschaften, z. B. was die Größe der Aufspaltung betrifft, ganz ähnlich verhalten wie die gestrichenen Terme der erdalkali-ähnlichen Spektren, bestärkt unsere Vermutung, daß auch ihre theoretische Deutung sehr ähnlich sein wird.

Das Gesetz der irregulären Dubletts. Ganz in diesem Sinne liegt auch die Feststellung, daß für die Frequenzen der Linien der pp' -Gruppen wieder das Gesetz der *irregulären Dubletts* gilt. Dies erkennen wir aus Fig. 38 und Fig. 39, I, Kurve I, in denen die Frequenzen der Liniengruppen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z aufgetragen sind. Es ergeben sich wieder gerade Linien, woraus wir auf Grund unserer früheren Erörterungen schließen können, daß diese Liniengruppen einem Übergange

¹ J. S. BOWEN u. R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 150. 1925.

² F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 544. 1923.

entsprechen, bei dem sich die Hauptquantenzahl des springenden Elektrons nicht ändert.

Die Übereinstimmung zwischen $\nu = 2p - p'$ und $\nu = 1S - 2P$. Den nächsten Beitrag zur Deutung dieser pp' -Gruppen liefert die Feststellung, daß die Frequenz der pp' -Gruppen nahezu übereinstimmt mit der Frequenz $\nu = 1S - 2P$ des ersten Gliedes der Singulethauptserie des nächsthöheren erdalkaliähnlichen Funkenspektrums. Diese Linien sind allerdings nur für die Spektren der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems bekannt, so daß wir

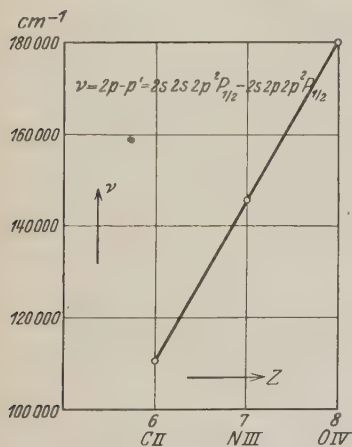


Fig. 38, I.

Lineare Beziehung zwischen Frequenz und Kernladungszahl für die pp' -Gruppen.

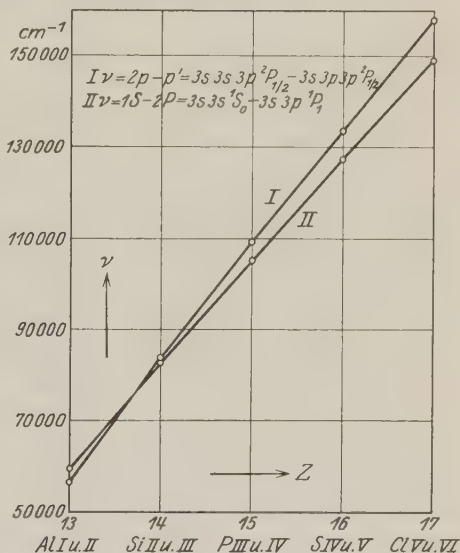


Fig. 39, I.

nur hier den Vergleich durchführen können. Die Frequenzen dieser Linien sind in Kurve II der Fig. 39, I in Abhängigkeit von Z aufgetragen, und wir erkennen die genannte Gesetzmäßigkeit aus dem benachbarten Verlauf der Geraden I und II.

Die modellmäßige Deutung der pp' -Gruppen. Auf Grund aller dieser Tatsachen kommen wir zu folgender Deutung der gestrichenen Terme p' der Spektren von Atomen und Ionen mit drei Valenzelektronen: Die normalen p -Terme dieser Spektren entsprechen einem Zustande, bei dem sich zwei der drei Valenzelektronen in s -Bahnen und das dritte Elektron in einer p -Bahn befindet. Dieser Zustand ist also, wenn wir die Quantenbahnen der einzelnen

Elektronen angeben, durch das Symbol $1s\,1s\,2p$ zu charakterisieren, wobei die ganzen Zahlen zunächst wieder empirische Laufzahlen sein sollen. Aus diesem Term *entstehen die gestrichenen Terme dadurch, daß eines der inneren s -Elektronen von einer $1s$ -Bahn auf eine $2p$ -Bahn gehoben wird*, so daß für sie das Symbol $1s\,2p\,2p$ charakteristisch ist.

Die Grenze der p' -Terme. Die gestrichenen Terme sind also das tiefste Glied einer Folge von Termen mit den Symbolen $1s\,2p\,2p$, $1s\,2p\,3p$, $1s\,2p\,4p$ usw. Diese Terme streben, wie man sieht, nicht der Grenze $1s\,1s$ der normalen Terme, sondern *einer höheren Grenze $1s\,2p$ zu*, die sich von der normalen Grenze dadurch unterscheidet, daß das zweite der beiden nach der Abtrennung des dritten Elektrons übrigbleibenden Elektronen nicht in einer $1s$ -, sondern in einer $2p$ -Bahn befindet. Diese Grenze muß also wieder um *die Differenz der beiden Terme $1s$ und $2p$ des erdalkaliähnlichen Funkenspektrums höher liegen als die normale Grenze*. In den erdalkaliähnlichen Funkenspektren gibt es nun aber sowohl Singulett- wie Triplett p -Terme, und zwar liegen die Triplett- p -Terme tiefer als der entsprechende Singulettterm. Es läge also zunächst nahe anzunehmen, daß die Grenze $1s\,2p$, der die gestrichenen Terme zustreben, um die Differenz zwischen dem Singulettterm $1S$ und den Tripletttermen $2P_i$ höher liegt als die normale Grenze. Daß dies nicht so ist, sondern daß *die Differenz der Grenzen gleich der Frequenz des ersten Gliedes $\nu = 1S - 2P$ der Singulett-hauptserie* ist, schließen wir schon aus der ungefähren Übereinstimmung der Frequenzen der pp' -Gruppen mit den Frequenzen $\nu = 1S - 2P$.

Die Zahlenwerte der p' -Terme bezogen auf die Grenze $2P$. Wir wollen, um diese Behauptung weiter zu prüfen, für die gestrichenen Terme wieder die Zahlenwerte berechnen, die sich auf die Grenze beziehen, der die Folge der gestrichenen Terme mit wachsendem n des äußersten Elektrons zustrebt. Dazu müssen wir also zu den auf die Grenze der normalen Terme bezogenen Werten der p' -Terme, wie sie zunächst aus der Analyse der Spektren folgen, die Frequenzen $\nu = 1S - 2P$ addieren.

Wir geben in der folgenden Tabelle 26 die Werte der normalen Terme $1s\,1s\,2p$ und die Werte der auf die niedrige und die höhere Grenze bezogenen gestrichenen Terme $1s\,2p\,2p$ an, soweit sie

bekannt und berechenbar sind. Werte, die nicht genau bekannt, sondern nur geschätzt sind, haben wir in Klammern gesetzt.

Tabelle 26.

	$1s\ 1s\ 2p$	p' (Grenze $1s\ 1s$) $\nu=1S-2P$	$1s\ 2p\ 2p$	$\sqrt{\nu/R}$
C II	196660	86034 + 102352 =	188386	1,31
N III	382225	236351 + (131308) =	(367659)	(1,83)
O IV	(623500)	(443160) + (150364) =	(593524)	(2,33)
Al I	48281	— 8334 + 59851 =	51517	0,684
Si II	131531	48042 + 82857 =	130899	1,095
P III	243332	131297 + 105190 =	236487	1,475
S IV	381541	247922 + 127144 =	375066	1,852

Wie wir sehen, stimmen nun *die Werte der Terme $1s\ 1s\ 2p$ und $1s\ 2p\ 2p$ nahezu überein*. Dies entspricht unserer Erwartung, denn in beiden Fällen ist der Termwert mit $h \cdot c$ multipliziert gleich der Arbeit, die erforderlich ist, um das äußerste in einer $2p$ -Bahn befindliche Elektron abzutrennen. Der Unterschied zwischen den beiden Termwerten liegt nur darin, daß das nächstinnere Elektron im einen Falle in einer $1s$ -, im anderen in einer $2p$ -Bahn gebunden ist. Das beeinflusst den Wert der Abtrennungsarbeit des äußersten Elektrons nur wenig.

Das Moseleysche Gesetz für die p' -Terme. Von den auf *die höhere Grenze bezogenen p' -Termen $1s\ 2p\ 2p$ erwarten wir wieder, daß sie dem Moseleyschen Gesetz gehorchen*. Daß das in der Tat so ist, erkennen wir aus Fig. 40, I Kurve I für die Spektren C II, N III, O IV und aus Fig. 41, I Kurve I für die Spektren Al I, Si II, P III, S IV. Es ergeben sich, wie man sieht, gerade Linien, wobei allerdings für Fig. 40, I keine große Genauigkeit zu erwarten ist, da die eingetragenen Werte von $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ in der Hauptsache aus nur geschätzten Termwerten berechnet sind. Immerhin ist klar, daß auch hier die Formel

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a + s_a}{n}$$

ihre Gültigkeit behält. Die Werte von s_a sind relativ groß, für Fig. 40, I Kurve I etwa gleich 0,5, für Fig. 41, I etwa 0,9, wenn wir die Extrapolation aus dem oberen Teil der Kurve vornehmen und den Knick unberücksichtigt lassen, der zu dem Punkte für

Al I führt. Außerdem zeigt sich aus der ungefähren Parallelität der Geraden zu den in den Fig. 40 und 41, I eingezeichneten gestrichelten Geraden $n = 2$ und $n = 3$, daß \bar{n} für C II, N III, O IV nahezu gleich 2 und für Si II, P III, S IV nahezu gleich 3 ist. Das sind gerade die Hauptquantenzahlen, die wir im Zusammenhange mit unseren früheren Betrachtungen über die Werte von n für das Elektron erwarten, dessen Abtrennungsarbeit der Termwert mißt. Denn wenn wir

in den Termsymbolen statt der empirischen Laufzahlen

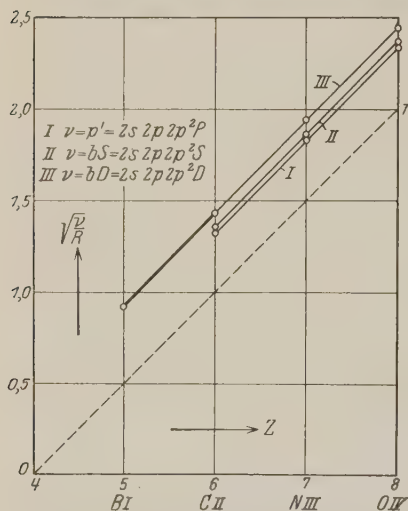


Fig. 40, I. Das Moseleysche Gesetz für die anomalen Terme der Konfiguration $2s\ 2p\ 2p$.

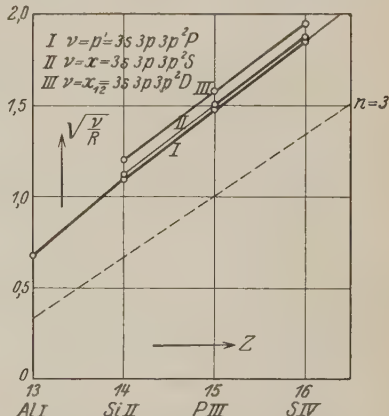


Fig. 41, I. Das Moseleysche Gesetz für die anomalen Terme der Konfiguration $3s\ 3p\ 3p$.

die richtigen Hauptquantenzahlen einsetzen, so lauten die Symbole der normalen und der gestrichenen p -Terme

	normaler	gestrichener p -Term
für BI, CII, NIII, OIV	$2s\ 2s\ 2p$	$2s\ 2p\ 2p$
für AlI, SiII, PIII, SIV	$3s\ 3s\ 3p$	$3s\ 3p\ 3p$

und wir sehen also, daß es sich tatsächlich im ersten Falle um die Abtrennung eines zweiquantigen, im zweiten Falle um die Abtrennung eines dreiquantigen Elektrons handelt.

Die Russell-Saundersschen Symbole für die p' -Terme. Wir wollen nun dazu übergehen festzustellen, was für Atomzustände durch die Kopplung der drei Elektronen entstehen können, und was für Russell-Saundersche Symbole wir den Termen zuordnen

müssen. Für die normalen Terme, bei denen zwei Elektronen $l = 0$ haben, ist L gleich dem l des dritten Elektrons. Das Russell-Saunderssche Symbol für die normalen p -Terme lautet also wieder genau wie früher ${}^2P_{1/2, 3/2}$. Für die gestrichenen Terme kommen wir auf folgendem Wege zu dem Russell-Saundersschen Symbol. Denken wir uns von dem Zustande spp (die Hauptquantenzahlen sind hier, weil unwesentlich, weggelassen) das eine p -Elektron abgetrennt, so erhalten wir den Zustand sp , dessen Russell-Saundersches Symbol, wie wir gesehen haben, 1P_1 ist. Durch Anlagerung des dritten Elektrons mit $l = 1$ und $s = 1/2$ können aus 1P_1 ($\Sigma s = 0$, $\Sigma l = 1$) drei Zustände entstehen mit $S = \Sigma s = 1/2$ (also Dublettterme) und mit $L = 2, 1$ und 0 . Die entstehenden Terme sind also mit eindeutigen Symbolen geschrieben

$$spp {}^2S_{1/2} \quad spp {}^2P_{1/2, 3/2} \quad spp {}^2D_{3/2, 5/2}.$$

Es kann kein Zweifel bestehen, daß die *mittleren von diesen identisch sind mit den p' -Termen*, die aus den pp' -Gruppen folgen. Wie wir sehen, haben die Terme $spp {}^2P_{1/2, 3/2}$ gerade die Werte von L und j , die wir den gestrichenen Termen auf Grund der Kombinationsbeziehungen und der Linienintensitäten zugeordnet haben.

Die anomalen Terme 2S und 2D . Da diese Überlegungen außer den gestrichenen p -Termen noch das Vorhandensein von einem *anomalen 2S - und einem anomalen 2D -Term* voraussagen, sollte man erwarten, daß auch diese in den Spektren auftreten. In der Tat sind Terme bekannt, die sich zwanglos so deuten lassen. Dieselben haben wir in den Niveaufiguren der betreffenden Spektren mit eingetragen. In den Fig. 80, II, 81, II und 82, II von B I, C II und N III sind die mit bD bezeichneten Terme mit den zu erwartenden Termen $spp {}^2D$ zu identifizieren, obwohl deren Aufspaltung bisher nicht beobachtet ist. Die bei C II und N III bekannten Terme bS sind die Terme $spp {}^2S$. Auch bei O IV sind von BOWEN¹ die Linien angegeben, die den Kombinationen dieser Terme 2S und 2D mit den Grundtermen entsprechen, jedoch lassen sich die Termwerte selbst nur schätzen.

Bei Al I sind diese Terme bisher nicht bekannt, wohl aber für Si II, P III und S IV. Für diese Spektren haben wir sie in den

¹ J. S. BOWEN, Phys. Rev. Bd. 29, S. 231. 1927.

Fig. 85, 86 und 87, II eingetragen. Die tieferliegenden Doppelterme, bei Si II mit $X_1 X_2$, bei P III und S IV mit bD_2 , bD_3 bezeichnet, sind die anomalen Terme $3s3p3p^2D_{3/2,5/2}$. Die höherliegenden Terme, bei Si II mit bS , bei P III und S IV mit X bezeichnet, sind dagegen als $3s3p3p^2S_{1/2}$ zu deuten.

Auch diese neuen anomalen Terme müssen, wenn ihre theoretische Deutung richtig ist, die Grundterme von Termfolgen bilden, die genau so wie die gestrichenen p -Terme gegen die durch den Zustand sp^1P_1 bestimmte Grenze konvergieren. Um auch für diese Terme die Werte zu erhalten, denen die Abtrennungsarbeit des äußersten p -Elektrons entspricht, müssen wir zu den auf die normale Seriengrenze bezogenen Termen wieder $\nu = 1S - 2P$ addieren. Die folgende Tabelle 27 gibt die so entstehenden Werte, soweit sie berechenbar sind. (Unsichere Werte wieder in Klammern.)

Tabelle 27.

	bD (Grenze $1s1s$) $\nu=1S-2P$	$sp p^2D$	$\sqrt{\nu/R}$
B I	19688 + 73396 =	93084	0,921
C II	121727 + 102352 =	224079	1,43
N III	281201 + (131308) =	(412509)	(1,94)
O IV	(496950) + (150364) =	(647314)	(2,43)
Si II	76514 + 82857 =	159371	1,205
P III	168416 + 105190 =	273606	1,58
S IV	287439 + 127144 =	414583	1,94
	bS bzw. X $\nu=1S-2P$	$sp p^2S$	$\sqrt{\nu/R}$
C II	100165 + 102352 =	202417	1,36
N III	251223 + (131308) =	(382531)	(1,87)
O IV	(459132) + (150364) =	(609496)	(2,36)
Si II	55155 + 82857 =	138012	1,122
P III	143135 + 105190 =	248325	1,505
S IV	258037 + 127144 =	385181	1,875

Durch Vergleich mit Tabelle 26 erkennen wir, daß auch die Werte von 2D und 2S von derselben Größenordnung sind wie die der normalen und der gestrichenen Terme 2P , was wir erwarten, da ja auch diese Terme ein Maß sind für die Abtrennungsarbeit des äußersten p -Elektrons bei nur wenig veränderter Kopplung (andere Zusammensetzung der l -Vektoren) des äußersten Elektrons mit den beiden inneren.

Wenn unsere Auffassung richtig ist, so muß auch für die anomalen Terme 2S und 2D das *Moseleysche Gesetz* in derselben Weise gelten wie für die gestrichenen Terme ssp^2P . Daß dies so ist, zeigen die Kurven II und III der Fig. 40 und 41, I, S. 216, in denen die $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ -Werte der Tabelle 27 als Funktion von Z aufgetragen sind. Wie man sieht, ergeben sich wieder Gerade, die parallel zu I verlaufen. Alle drei anomalen Terme lassen sich also durch die Formel

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z_a + s_a}{n}$$

darstellen, und die mit wachsendem Z bzw. Z_a zu einer Folge gehörigen Terme *haben dasselbe \bar{n} und unterscheiden sich nur in dem Wert von s_a* . In diesem Befunde sehen wir eine gute Bestätigung für die theoretische Deutung, die wir diesen Termen gegeben haben.

Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung liefert die Betrachtung der Art und Weise, wie diese Terme mit den normalen Termen kombinieren. Wie wir gesehen haben, *kombinieren sämtliche anomalen Terme mit den normalen Grundtermen ssp^2P* . Teilweise sind auch Kombinationen mit höheren normalen P -Termen beobachtet. In der Schreibweise der vollständigen Symbole entsprechen diese Linien den Übergängen

$$\begin{aligned} spp^2S &\rightarrow ssp^2P, \\ spp^2P &\rightarrow ssp^2P \\ spp^2D &\rightarrow ssp^2P. \end{aligned}$$

Dies zeigt, daß *alle diese Linien sowohl gemäß $\Delta L = 0$ oder ± 1 wie auch nach der Auswahlregel $\Delta l = +1$ für das springende Elektron erlaubt sind*. Die gestrichenen Terme ssp^2P kombinieren erfahrungsgemäß nicht mit den normalen 2S - und 2D -Termen. Das würde den Übergängen entsprechen

$$\begin{aligned} spp^2P &\rightarrow sss^2S \\ spp^2P &\rightarrow ssd^2D. \end{aligned}$$

Diese Übergänge sind zwar gemäß $\Delta L = \pm 1$ erlaubt, aber nach der Heisenbergschen Auswahlregel *verboten*, denn es springen zwei Elektronen, und es würden im ersten Falle $\Delta l_1 = \Delta l_2 = +1$ und im zweiten Falle $\Delta l_1 = +1$ $\Delta l_2 = -1$ sein, was beides verboten ist.

Dagegen kombinieren erfahrungsgemäß die anomalen 2D -Terme mit den normalen 2F -Termen. Diese Linien sind in Si II, Ge II, Sn II und Pb II beobachtet (vgl. Fig. 85, 90 und 96, II). Dem entsprechen die Übergänge

$$ssf^2F \rightarrow spp^2D.$$

Es ist also $\Delta L = +1$ und $\Delta l_1 = -1$, $\Delta l_2 = +2$, und eine solche Änderung ist nach der Heisenbergschen Auswahlregel erlaubt.

Daß dagegen die Kombinationen

$$ssf^2F \rightarrow spp^2P$$

$$ssf^2F \rightarrow spp^2S$$

nicht auftreten, obwohl sie nach der Heisenbergschen Regel erlaubt sind, folgt aus der Auswahlregel für L .

§ 3. Die anomalen Liniengruppen und Terme der Spektren Ca I, Sr I und Ba I.

Historische Bemerkung. Wir kehren noch einmal zu den Spektren mit zwei Valenzelektronen zurück, und zwar zu den Bogenspektren von Ca, Sr und Ba, die wir bisher bei der Behandlung der anomalen Terme übergangen haben. Auch in diesen Spektren sind schon von RYDBERG¹ im Jahre 1894 für Ca und Sr und von POPOW² im Jahre 1914 für Ba *starke Liniengruppen analysiert worden, die nicht zum normalen Seriensystem gehören*. In diesen Liniengruppen kommen die Frequenzdifferenzen der tiefsten Triplett- p - oder d -Terme vor, so daß die Linien also als Kombinationen zwischen diesen und neuen anomalen Termen aufzufassen sind. Nachdem R. GÖTZE³ auf Grund der Analyse des Zeemaneffekts den Charakter dieser anomalen Terme klar gestellt hatte, haben RUSSELL und SAUNDERS⁴ in einer bedeutenden Arbeit einerseits das experimentelle Material über diese Liniengruppen wesentlich erweitert, außerdem aber die theoretische Deutung für die anomalen Terme gegeben auf Grund der

¹ J. R. RYDBERG, Ann. d. Phys. Bd. 52, S. 119. 1894.

² S. POPOW, Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 147. 1914.

³ R. GÖTZE, Ann. d. Phys. Bd. 66, S. 291. 1921; siehe auch PASCHEN-GÖTZE, S. 76, 77, 85–87 u. 93, 94.

⁴ H. N. RUSSELL u. F. A. SAUNDERS, Astrophys. Journ. Bd. 61, S. 38. 1925.

von uns in den vorhergehenden Kapiteln schon benutzten Annahme der vektoriellen Zusammensetzung der l der einzelnen Elektronen zu einer Resultante, die den Charakter eines Terms als S -, P -, D - usw. Terme im Sinne des Russell-Saundersschen Symbols bestimmt. Auf der durch diese Arbeit geschaffenen Grundlage entwickelte sich dann die moderne Systematik der komplizierten Spektren, die in Bd. IV dieser Sammlung von F. HUND ausführlich dargestellt ist. Nach den durch diese Systematik gegebenen Gesichtspunkten ist dann die Deutung der anomalen Terme in Ca, Sr und Ba noch einmal von G. WENTZEL¹ diskutiert worden.

Die pp' -Gruppen. Nach dieser historischen Bemerkung wollen wir die experimentellen Tatsachen über die anomalen Liniengruppen näher betrachten. In den Bogenspektren von Ca, Sr und Ba finden wir zunächst je *eine Gruppe von sechs starken Linien, die den Charakter einer pp' -Gruppe hat* von derselben Art, wie wir sie schon früher bei den Triplettspektren kennengelernt und in Fig. 28, I, S. 189 schematisch dargestellt haben. Die *Endzustände der Emission* sind ausweislich der Frequenzdifferenzen der Linien *die tiefsten Terme $2p_i$ des normalen Triplettsystems*. Die *Anfangsterme*, deren Aufspaltungen wieder von derselben Größenordnung, aber etwas kleiner sind wie die der Terme $2p_i$, sind auf Grund der Zuordnung der inneren Quantenzahlen nach Linienintensitäten und Zeemaneffekt auch *als p -Terme* aufzufassen und werden von RUSSELL und SAUNDERS in der genannten Arbeit mit $1p'_1$, $1p'_2$, $1p'_3$ bezeichnet². Die Lage dieser Terme ist aus den Fig. 157, 158 und 159, II ersichtlich, in deren linker Hälfte die normalen Termfolgen der Bogenspektren von Ca, Sr und Ba, und in deren rechter Hälfte die *anomalen Terme* eingetragen sind, unter denen wir am weitesten links die Terme $1p'_i$ finden, von denen zunächst die Rede ist. Wir haben, um die Figuren nicht zu verwirren, darauf verzichtet, sämtliche sechs Übergänge zwischen den Termen $1p'_i$ und $2p_i$ als Verbindungslinien einzuzeichnen und mit Wellenlängen zu versehen. Wir haben die ganze Gruppe nur durch eine einzige Verbindungslinie angedeutet und an dieser

¹ G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 730. 1925.

² Um den Zusammenhang mit der Originalarbeit von RUSSELL und SAUNDERS zu wahren, haben wir diese Bezeichnungen beibehalten, obwohl hier die Rydbergschen und nicht die Paschenschen Laufzahlen benutzt sind.

die Wellenlänge der langwelligsten und kurzwelligsten Linie, die zu dieser Gruppe gehört, angeschrieben. Wegen der genauen Wellenlängenwerte sämtlicher Linien müssen wir also auf die Originalarbeit von RUSSELL und SAUNDERS verweisen.

Die Frequenz der pp' -Gruppen. Wie wir sehen, ist die Lage der gestrichenen Terme $1p'_i$ ähnlich wie bei Mg, und es liegt infolgedessen die Vermutung nahe, sie als die Analoga zu den gestrichenen p -Termen aufzufassen, die wir bei Mg und den Mg-ähnlichen Spektren schon kennengelernt und gedeutet haben. Dagegen sprechen aber verschiedene Tatsachen. Wenn die Terme $1p'_i$ in derselben Weise zustande kommen wie die p' -Terme von Mg I, also dadurch, daß zwei Elektronen sich in p -Bahnen befinden, so müßte die Frequenz der pp' -Gruppe nahezu übereinstimmen mit der Frequenz $\nu = 1s - 2p$ des ersten Gliedes der Hauptserie des Funkenspektrums (also Ca II, Sr II und Ba II). Das ist aber keineswegs der Fall. Für Ca liegt z. B. die pp' -Gruppe bei $\lambda = 4300$ ÅE, während die Wellenlänge des ersten Gliedes der Hauptserie von Ca II $\lambda = 3993$ und 3968 ist. Für Sr und Ba sind die Unterschiede noch größer. Die Frequenzen der pp' -Gruppen sind also kleiner als die Frequenzen der ersten Glieder der Hauptserie. *Wenn wir die Terme $1p'_i$ wieder als die tiefsten Terme einer Folge von gestrichenen Termen auffassen wollen, die gegen eine Grenze oberhalb der normalen Grenze konvergieren, so müssen wir erwarten, daß diese Grenze nicht um den Betrag $\nu = 1s - 2p$ des ersten Gliedes der Hauptserie des Funkenspektrums über der normalen Grenze liegt, sondern etwas tiefer.* Diese anomale Grenze muß aber einem bestimmten Zustande des Ions entsprechen. Nun ist es aber gerade, wie wir schon früher gesehen haben, die *charakteristische Anomalie* der Funkenspektren Ca II, Sr II und Ba II im Gegensatz zu den Funkenspektren Be II, Mg II, Zn II, Cd II und Hg II, daß bei ihnen *der tiefste d -Term abnorm tief und zwar zwischen dem tiefsten s - und p -Term liegt.* BOHR¹ hat schon frühzeitig die Vermutung ausgesprochen, daß dieser tiefe d -Term für die Erklärung der p' -Terme herangezogen werden müsse. Indem wir die weitere historische Entwicklung, die die Klärung dieser Frage genommen hat, übergehen, geben wir die Tatsachen an, die es sicherstellen, daß die $1p'_i$ -Terme

¹ N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, S. 147 u. 148. Braunschweig: Vieweg 1922.

von Ca, Sr und Ba gegen eine Grenze konvergieren, die um die Differenz der Terme $1s$ und $3d$ der Funkenspektren über der normalen Grenze liegt.

Höhere p' -Terme. Für Ca sind nämlich noch vier weitere pp' -Gruppen bekannt, die mit abnehmender Intensität immer weiter ins Ultraviolette rücken und sämtlich die Frequenzdifferenzen der normalen $2p_i$ -Terme aufweisen. Es liegt nahe, diese Liniengruppen als höhere Glieder einer Serie aufzufassen. Daß das in der Tat die richtige Deutung ist, geht daraus hervor, daß die aus diesen Liniengruppen folgenden gestrichenen Terme, die RUSSELL und SAUNDERS mit $2p'_i$, $3p'_i$, $4p'_i$ und $5p'_i$ bezeichnen, und die wir unter Beibehaltung dieser Nomenklatur in Fig. 157, II eingetragen haben, eine Folge bilden, die sich durch eine Ritzsche Formel gut darstellen läßt. Diese Folge von Termen konvergiert, wie aus Fig. 157, II deutlich ersichtlich ist, gegen eine Grenze, die über der normalen Grenze liegt. Die Berechnung nach der Ritzschen Formel ergibt für die Differenz der Grenzen den Wert $v = 13961 \text{ cm}^{-1}$. Aus dem Funkenspektrum des Ca entnehmen wir, daß die Differenz der Terme $1s$ und $3d$ $v = 13711 \text{ cm}^{-1}$ ist. Bei dieser Übereinstimmung kann kein Zweifel bestehen, daß die Differenz der Grenzen tatsächlich gleich $1s - 3d$ ist. Dieser Größe entsprechend haben wir die höhere Grenze in Fig. 157, II eingetragen¹.

Bei Sr ist außer der bereits erwähnten nur eine weitere pp' -Gruppe bekannt, die als zweites Glied einer entsprechenden Serie zu betrachten ist. Aus zwei Gliedern läßt sich die Seriegrenze nur sehr ungenau berechnen. Die Lage der in Fig. 158, II eingetragenen Terme $2p'_i$ ist aber durchaus im Einklang mit der Annahme, daß auch hier die zweite Grenze um den Betrag $1s - 3d = 14837 \text{ cm}^{-1}$ über der normalen Grenze liegt, so wie wir sie in Fig. 158, II eingetragen haben. Auch für Ba geben RUSSELL und SAUNDERS eine zweite pp' -Gruppe an, die sie als zweites Glied der Serie auffassen, und deren gestrichene Terme sie dementsprechend mit $2p'_i$ bezeichnen. Wir haben auch diese Terme mit dieser Bezeichnung in Fig. 159, II ein-

¹ In Wirklichkeit ist diese Grenze entsprechend den beiden Dublett- Termen $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ doppelt. Auf diese Komplikation wollen wir hier nicht eingehen und verweisen deretwegen auf die ausführliche Darlegung bei F. Hund, Bd. IV. d. Sammlung, S. 193 ff.

getragen, möchten aber bezweifeln, daß die Deutung von RUSSELL und SAUNDERS richtig ist. Denn erstens ist die Intensität der Linien dieser Gruppe reichlich groß für das zweite Glied einer solchen Serie, dann aber, und dieser Punkt scheint uns wesentlicher, ist die Aufspaltung der $2p'$ -Terme größer als die der Terme $1p'_i$. Während für die $1p'_i$ -Terme die $\Delta\nu = 438,8$ und $271,0 \text{ cm}^{-1}$ sind, haben sie für die $2p'$ -Terme die Werte $\Delta\nu = 793,1$ und $329,7 \text{ cm}^{-1}$. Dies wäre eine unverständliche Anomalie. Andererseits ist nicht daran zu zweifeln, daß es sich um eine pp' -Gruppe handelt. Wir möchten nun die Vermutung äußern, daß *diese Gruppe das vollständige Analogon zu den pp' -Gruppen ist, die wir von Mg und den Mg-ähnlichen Funkspektren her kennen.* Dafür spricht erstens die Tatsache, daß die Aufspaltungen der $2p'$ -Terme $\Delta\nu = 793,1$ und $329,7$ von derselben Größenordnung sind wie die Aufspaltungen der normalen $2p$ -Terme, deren $\Delta\nu = 878,0$ und $370,5 \text{ cm}^{-1}$ sind. Weiterhin ist aber auch die Frequenz der Linien der pp' -Gruppe, die für die einzelnen Linien zwischen 21308 und 22980 cm^{-1} liegt, fast gleich der Frequenz des ersten Gliedes der Hauptserie $\nu = 1s - 2p_i$ von Ba II, deren Werte gleich 20261 und 21952 cm^{-1} sind.

Wenn wir demnach auch keine höheren Glieder der p' -Terme für Ba kennen, so können wir doch in Analogie zu Ca und Sr mit Sicherheit schließen, daß auch hier die $1p'$ -Terme zu einer Folge gehören, die gegen die in Fig. 159, II eingezeichnete um den Betrag $\nu = 1s - 3d = 5674 \text{ cm}^{-1}$ über der normalen Grenze liegende zweite Grenze konvergieren.

Die modellmäßige Deutung der p' -Terme. Wenn also die Folge der p' -Terme gegen eine Grenze konvergiert, bei der sich nach Abtrennung des äußersten Elektrons das zweite übrigbleibende Elektron in einer $3d$ -Bahn (3 als empirische Laufzahl) befindet, so *muß dieses innere Elektron auch bei sämtlichen p' -Termen in einer $3d$ -Bahn gebunden sein.* Es entsteht dann die Frage, in was für Bahnen das *zweite äußere Elektron* bei den p' -Termen gebunden ist. Beim Übergang von einem p' -Term zu einem normalen $2p$ -Term, bei dem die beiden Valenzelektronen in $1s$ - und $2p$ -Bahnen gebunden sind, ändert sich das l des inneren Elektrons um zwei Einheiten, entsprechend dem Übergang von $3d$ nach $1s$. Da die p' -Terme mit den normalen p -Termen kombinieren, muß nach der Heisenbergschen Regel, wenn Δl_1 für das innere Elektron

gleich 2 ist, für das andere Elektron $M_2 = \pm 1$ sein. Das zweite Elektron kann also bei den p' -Termen nur in einer s - oder d -Bahn gebunden sein. Würden wir eine s -Bahn annehmen, so würde für den tiefsten Term die Bindung $3d\ 1s$ nichts anderes als die normalen Singulett- oder Triplett- d -Terme ergeben. Der $1p'$ -Term ist also nur durch die Annahme zu erklären, daß auch *das zweite Elektron in einer d -Bahn gebunden ist*. Der $1p'$ -Term erhält also das die Bindung der einzelnen Elektronen charakterisierende Symbol $3d$, $3d$, und die höheren p' -Terme entsprechen den Bindungen $3d\ 4d$, $3d\ 5d$, $3d\ 6d$ usw.

Wir müssen noch erklären, wie durch die Kopplung zweier in d -Bahnen gebundener Elektronen ein Term mit dem Russell-Saundersschen Symbol ${}^3P_{012}$ entstehen kann. Da die l der einzelnen Elektronen gleich 2 sind, so kann das resultierende $L = 4, 3, 2, 1, 0$ sein. Da außerdem die s der beiden Elektronen sich zu $S = \sum s = 0$ oder 1 zusammensetzen können, haben wir Singulett- und Triplettterme mit folgenden Russell-Saundersschen Symbolen zu erwarten

$$\begin{array}{c} {}^1S\ {}^1P\ {}^1D\ {}^1F\ {}^1G \\ {}^3S\ {}^3P\ {}^3D\ {}^3F\ {}^3G. \end{array}$$

Nun sind aber für den tiefsten Term $1p'$ die beiden Elektronen in äquivalenten Bahnen. Infolgedessen fallen von den obigen Termen nach dem Paulischen Prinzip mehrere aus, und es bleiben nur die Terme¹

$${}^1S\ {}^1D\ {}^1G\ {}^3P\ {}^3F.$$

Es kann kein Zweifel bestehen, daß *die p' -Terme mit den 3P -Termen, die nach dieser Überlegung zu erwarten sind, identisch sind*, so daß das vollständige Symbol für den tiefsten Term $3d\ 3d\ {}^3P_{012}$ und für die höheren Terme $3d\ m\ d\ {}^3P_{012}$ lautet.

Die Kombinationen der p' -Terme. Im Einklange mit dieser Deutung ist die Art und Weise, in der die p' -Terme mit den übrigen Termen kombinieren. Außer mit den normalen 3P -Termen kombinieren sie, wie man aus den Fig. 157–159, II ersieht, auch mit den normalen 1P -Termen, was zu erwarten ist, da auch diese $1s\ 2p$ -Terme sind. Dagegen kombinieren die p' -Terme erfahrungsgemäß nicht mit den normalen D -Termen, obwohl ein solcher

¹ Siehe F. HUND, Bd. IV. d. Sammlung S. 119, Tab. 46.

Übergang gemäß $\Delta L = -1$ erlaubt wäre. Für diese ist aber die Elektronenkonfiguration $1s\ 3d$, und ein Übergang

$$3d, 3d \rightarrow 1s\ 3d$$

ist nach der Heisenbergschen Regel verboten.

Weitere Terme der Konfiguration $3d\ 3d$. Außer den p' -Termen wären sowohl für die Konfiguration der zwei äquivalenten d -Elektronen $3d\ 3d$ wie insbesondere für die höheren Laufzahlen $3d\ m\ d$ noch eine Reihe weiterer Terme zu erwarten. Diese sind in den Spektren von Ca, Sr und Ba fast sämtlich noch unbekannt. Am leichtesten feststellbar sollte der auch bei äquivalenten Elektronen zu erwartende 3F -Term sein, der bisher aber in keinem der drei Spektren festgestellt worden ist. Dagegen ist der von der Theorie geforderte Term 1D nach WENTZEL zu identifizieren mit dem von RUSSELL und SAUNDERS gefundenen Term X , der unter Emission starker Linien mit dem normalen 1P -Term kombiniert. Weiterhin soll nach WENTZEL ein von RUSSELL und SAUNDERS mit q_1 bezeichneter Term mit dem für höhere m zu erwartenden Term 3S und ein Term d'' mit dem für höhere m zu erwartenden Term 3D zu identifizieren sein. Diese Zuordnungen sind aber noch unsicher, und wir haben diese Terme deshalb in unseren Figuren nicht eingetragen.

Die df'' -, dd' - und dp'' -Gruppen und ihr Niveauschema. Außer den soeben besprochenen pp' -Gruppen sind in den Spektren Ca I, Sr I und Ba I *noch weitere starke Liniengruppen* bekannt, die, teilweise auch schon von RYDBERG und POWOW gefunden, wieder insbesondere von RUSSELL und SAUNDERS eingehend untersucht und gedeutet worden sind. Es handelt sich um *drei Gruppen von sehr starken Linien*, die in benachbarten Spektralgebieten liegen und durch ihr charakteristisches Aussehen auf den Spektralplatten sofort auffallen. Die langwelligste und die kurzwelligste Gruppe bestehen aus je 6 Linien, die mittlere Gruppe weist 7 Linien auf. Im unteren Teil von Fig. 42, I haben wir diese Liniengruppen in einem schematischen Spektrum mit konstantem Frequenzmaßstabe dargestellt. Die in dieser Figur gegebene Gruppierung der Linien, die in den einzelnen Spektren etwas verschieden ist, entspricht ungefähr den Verhältnissen bei Sr. Es zeigt sich, daß in *allen drei Gruppen* zwischen einzelnen Linien die Frequenzdifferenzen Δd_{12} und Δd_{23} der tiefsten Triplett- d -Terme des normalen

Spektrums vorkommen. Für einige Linien (nicht für alle) haben wir das in Fig. 42, I angedeutet. Daraus folgt, daß diese $3d$ -Terme den gemeinsamen Endzustand bilden müssen für die Übergänge, die diesen Liniengruppen entsprechen. Es ist nicht schwierig, auch die Anfangszustände zu finden und damit das Niveauschema der Fig. 42, I zu konstruieren, das für diese Gruppen charakteristisch ist. Wie wir sehen, sind auch die Anfangszustände sämtlich dreifach, haben aber verschieden große Aufspaltungen, die für die langwelligste Gruppe am größten und

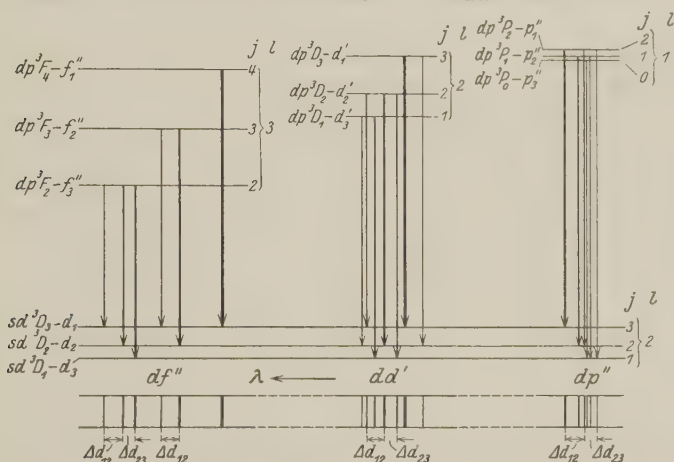


Fig. 42, I. Strukturbild und Niveauschema der df'' -, dd' - und dp'' -Gruppen in Ca I, Sr I und Ba I.

für die kurzwelligste Gruppe am kleinsten sind. Wenn wir die Übergänge näher betrachten, die zur Entstehung der Linien führen, so sehen wir, daß die beiden äußeren, aus sechs Linien bestehenden Gruppen nichts prinzipiell Neues bieten gegenüber dem, was wir schon früher bei den Tripletspektren kennengelernt haben. Sie sind *spezielle Fälle von zusammengesetzten Triplets*, für die wir typische Beispiele schon in den Fig. 15, I, S. 81, 17, I, S. 84 und 18, I, S. 88, dargestellt haben.

Die L - und j -Werte der neuen Terme. Wenn wir nach den bewährten Methoden unter Berücksichtigung der auftretenden und fehlenden Kombinationen wie auch der Linienintensitäten den Anfangsniveaus innere Quantenzahlen zuordnen, so erkennen wir, daß die *Anfangszustände der langwelligsten Gruppe mit den*

inneren Quantenzahlen 2, 3, 4 als *F*-Terme, die der kurzwelligsten Gruppe mit den inneren Quantenzahlen 0, 1, 2 als *P*-Terme aufzufassen sind. RUSSELL und SAUNDERS bezeichnen die *F*-Terme mit f'' und die *P*-Terme mit p'' , eine Bezeichnung, die wir, um den Zusammenhang mit der Arbeit von RUSSELL und SAUNDERS zu wahren, beibehalten wollen.

Die dd' -Gruppe. Eine besondere Besprechung erfordert die mittlere Gruppe. Sie besteht aus *sieben Linien*; wenn wir auf Grund der auftretenden Kombinationen den Anfangsniveaus *innere Quantenzahlen* zuordnen, so kommen wir auf *die Werte 3, 2, 1* und schließen daraus, daß *diese Anfangsniveaus als d -Terme* zu betrachten sind. Damit im Einklang sind auch die Linienintensitäten. Am stärksten sind hier die Linien, für die $\Delta j = 0$ ist. Wir bezeichnen diese neuen Terme als d' -Terme und die Liniengruppe als eine dd' -Gruppe. Sie ist also in der Art der Kombination zwischen Termen gleichen Buchstabens völlig analog zu den pp' -Gruppen. Daß sie nicht wie diese aus sechs, sondern aus sieben Linien besteht, liegt daran, daß hier keine Niveaus mit der inneren Quantenzahl $j = 0$ vorkommen und damit das Zusatzverbot, das bei den pp' -Gruppen die siebente Linie ausschließt, nicht in Kraft tritt. Die Aufspaltungen der d' -Terme sind bei Ca, Sr und Ba wesentlich größer als die der d -Terme. Dadurch kommt es, daß diese dd' -Gruppen nicht symmetrisch gebaut sind wie die pp' -Gruppen, die wir früher kennengelernt und in Fig. 28, I, S. 189 dargestellt haben.

Die Lage p'' -, d' - und f'' -Terme im Niveauschema. In den rechten Hälften der Fig. 157, 158 und 159, II haben wir auch diese neuen p'' -, d' - und f'' -Terme ihrer tatsächlichen Lage im Niveauschema entsprechend eingetragen und die Liniengruppen ebenso wie bei den pp' -Gruppen durch eine einfache Verbindungslinie mit Angabe des Wellenlängenbereiches eingetragen. Außerdem sind einige weitere von RUSSELL und SAUNDERS gefundene Kombinationen dieser neuen Terme mit Termen des normalen Systems durch Verbindungslinien mit Wellenlängenbezeichnung hinzugefügt. Wie wir sehen, *liegen die neuen Terme durchweg ungefähr in derselben Höhe wie die p' -Terme*, und das legt die Vermutung nahe, daß auch sie die Grundterme bilden von Termfolgen, die gegen *dieselbe Grenze $3d$* konvergieren wie die p' -Terme. Eine nur einigermaßen vollständige Folge von

Termen, aus der sich die Lage der Grenze berechnen ließe, ist aber in keinem Falle bekannt. Nur einige Liniengruppen sind vorhanden, die als zweite Glieder von Serien aufgefaßt werden können. Diese sind in den Fig. 157, 158 und 159, II eingetragen und führen zur Festlegung der Terme $2d'_i$ in Ca und $2f''_i$ in Sr und Ba. Die Lage dieser Terme entspricht vollkommen der, die man bei Annahme derselben Grenze $3d$ wie bei den p' -Termen erwarten sollte.

Die modellmäßige Deutung der p'' -, d' - und f'' -Terme. Wir werden also zu der Auffassung geführt, daß auch diese neuen Terme p'' , d' und f'' Konfigurationen entsprechen, bei denen das eine der beiden Valenzelektronen in einer $3d$ -Bahn gebunden ist. Die Antwort auf die Frage nach der Bahn des zweiten Elektrons folgt schon mit Sicherheit aus der Tatsache, daß die neuen Terme mit den normalen Termen $3d_i$ kombinieren, für die die Elektronenkonfiguration $1s\ 3d$ ist. Da für die neuen Terme das eine Elektron auch in einer $3d$ -Bahn ist, so ist eine Kombination zwischen diesen Termen nur möglich, wenn für das zweite Elektron $\Delta l = \pm 1$ ist. Das führt zu der Behauptung, daß bei den neuen Termen das zweite Elektron in einer p - oder f -Bahn gebunden ist. Gegen die Annahme einer f -Bahn spricht die relativ tiefe Lage dieser Terme, so daß von den beiden Möglichkeiten *nur die p -Bahn* übrigbleibt. Wir haben also für die p'' -, d' - und f'' -Terme die *Elektronenkonfiguration $3d, 2p$* anzunehmen und fassen die *Terme $1p''$, $1d'$ und $1f''$ auf als erste Glieder der Termfolgen $3d\ 2p$, $3d\ 3p$, $3d\ 4p$ usw., die gegen die Grenze $3d$ konvergieren.*

Wie kommen aber die drei Gruppen von Termen mit verschiedenem L zustande? Wenn wir die l -Vektoren der beiden Einzelektronen der Konfiguration dp zusammensetzen, also $l_1 = 2$ und $l_2 = 1$, so entstehen für die *Resultante L die drei möglichen Werte $L = 3, 2, 1$* . Da außerdem wieder Singulett- und Triplett- durch die Zusammensetzung der s auftreten können, haben wir theoretisch folgende Terme zu erwarten

$$\begin{array}{ccc} {}^1P & {}^1D & {}^1F \\ {}^3P & {}^3D & {}^3F. \end{array}$$

Da die beiden Valenzelektronen in diesem Falle auch für die tiefsten Terme *nicht äquivalent* sind, so sollten diese Terme sämtlich auftreten. Wir sehen, daß die Theorie gerade die *Tripletterme* fordert, die *tatsächlich beobachtet sind*, und wir werden in

dieser Übereinstimmung eine gute Bestätigung für die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen über die Zusammensetzung der l -Vektoren der einzelnen Elektronen sehen. Die vollständigen Symbole für diese Terme sind also

$$p'' = 3d\,2p^3P_{210}, \quad d' = 3d\,2p^3D_{321}, \quad f'' = 3d\,2p^3F_{432}.$$

Die Kombinationen der $3d\,2p$ -Terme mit anderen Termen. Auch die übrigen Kombinationen dieser Terme mit denen des normalen Systems, die wir in den Fig. 157, 158 und 159, II eingetragen haben, sind im Einklange mit dieser Deutung, obwohl nicht alle Kombinationen gefunden sind, die man erwarten dürfte. Die Terme p'', d', f'' kombinieren mit 3^1D_2 des normalen Systems, wie zu erwarten ist, da 3^1D ja dieselbe Elektronenkonfiguration $1s\,3d$ hat wie 3^3D . Die Terme p'' , aber auch d' kombinieren mit dem Grundterm $1S_0$. Nach der Heisenbergschen Regel ist der Übergang

$$3d\,2p \rightarrow 1s\,1s$$

gestattet, und die Kombination $3d\,2p^3P$ mit $1s\,1s^1S$ ist auch nach der Auswahlregel für L gestattet. Dagegen widerspricht der Übergang von $3d\,2p^3D$ nach $1s\,1s^1S$ der Auswahlregel für L . Ein solcher Verstoß kann unser Vertrauen zu der Richtigkeit der Deutung der neuen Terme nicht erschüttern. Der hier vorliegende Fall zeigt nur, daß für solche Übergänge, die nach der Auswahlregel für die l der einzelnen Elektronen erlaubt sind, der Auswahlregel für L aber widersprechen, die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht immer so klein sind, daß nicht gelegentlich solche Linien mit beobachtbaren Intensitäten auftreten könnten.

Die Terme p'', d', f'' kombinieren nicht mit den normalen p -Termen. Dies ist im Einklang mit der Theorie, denn ein Übergang $3d\,2p \rightarrow 1s\,2p$ ist verboten.

Auch für die *Existenz der von der Theorie geforderten Singulettterme* 1P , 1D , 1F sind Anhaltspunkte vorhanden. WENTZEL deutet den von RUSSELL und SAUNDERS gefundenen Term x , der mit den normalen Termen 1D und 3D kombiniert, als den Term $3d\,2p^1D$ und identifiziert einen von RUSSELL und SAUNDERS angegebenen Term W mit $3d\,2p^1F$ und einen Term 1F mit $3d\,2p^1P$. Diese Zuordnungen sind noch nicht sehr sicher, weil es immer schwierig ist, Singulettterme einzuordnen, wenn keine Serien bekannt sind.

Zehntes Kapitel.

Die serienlosen Spektren einiger Ionen mit zwei Valenzelektronen.

§ 1. Die Spektren Sc II und Ti III.

Der Charakter der Spektren Sc II und Ti III. Nach dem spektroskopischen Verschiebungssatze sollten die Spektren Sc II und Ti III dem Bogenspektrum Ca I analog sein. Die spektroskopische Erfahrung lehrt aber, daß der *Charakter dieser Spektren von dem des Ca I sehr stark abweicht*. Vor allem treten in ihnen *keine Linienserien* auf, die zu dem für Ca I und die Bogenspektren der übrigen Erdalkalien so charakteristischen normalen Singulett-Triplett-System in Parallele gesetzt werden könnten. Typisch für diese Spektren ist vielmehr das Auftreten von zahlreichen Liniengruppen, die aus 5, 6 oder 7 Linien bestehen. Nach Vorarbeiten von POW und CATALAN sind diese Spektren neuerdings sehr vollständig analysiert worden, und zwar Sc II von RUSSELL und MEGGERS, Ti III von RUSSELL und LANG. Es ergab sich dabei, daß die genannten *Liniengruppen als Kombinationen zwischen Triplettermen* zu deuten sind, denen sich nach den üblichen, durch die Auswahlregeln gegebenen Methoden *L*- und *j*-Werte zuordnen lassen. Außer den Triplettermen ergab sich eine Reihe von Singulettermen, so daß also der zu erwartende *Singulett-Triplett-Charakter dieser Spektren erhalten bleibt*. Die aus dieser Analyse folgenden Terme haben weitgehende Analogie zu den anomalen Termen von Ca I, Sr I und Ba I, die wir soeben kennengelernt haben. Ehe wir auf die Einzelheiten einer diesbezüglichen Deutung eingehen, wollen wir eine Überlegung vorausschicken, die die Erklärung dafür gibt, weshalb bei den Spektren Sc II und Ti III gerade diese anomalen Terme bevorzugt in die Erscheinung treten.

Die Bindung des 20. Elektrons bei Sc und Ti. Wie wir früher schon ausführlich gezeigt haben, wird bei Ca das 19. Elektron ausweislich des Ca II-Spektrums in einer *4s*-Bahn gebunden. Bei Sc jedoch und ebenso bei Ti wird ausweislich der Spektren Sc III und Ti IV das 19. Elektron in einer *3d*-Bahn gebunden.

Wenn sich an diese Sc^{++} - und Ti^{+++} -Ionen ein 20. Elektron anlagert, so haben wir also Zustände zu erwarten, die durch die Symbole

$$3dms \quad 3dmp \quad 3dmd \quad 3dmf$$

gekennzeichnet sind. Unter diesen sind aber gerade die Elektronenkonfigurationen, die wir bei Ca I, Sr I und Ba I zur Deutung der *anormalen Terme* herangezogen hatten. Während es aber bei diesen Spektren zur Erzeugung dieser Zustände erforderlich war, das innere der beiden Valenzelektronen von einer *s*-Bahn auf eine *d*-Bahn anzuheben, *sind bei Sc II und Ti III die inneren Elektronen schon normalerweise in einer d-Bahn, und wir müßten umgekehrt, wenn wir die dem normalen Singulett-Triplett-System der Erdalkalien entsprechenden Zustände erzeugen wollten, das innere 19. Elektron von Sc II und Ti III auf eine 4s-Bahn anheben.* Wir können den Sachverhalt auch so ausdrücken: Die *beiden Grenzen*, gegen die bei Ca I die normalen und die *anormalen Terme* konvergieren, liegen bei Sc II und Ti III *gerade umgekehrt*, die Grenze *3d* liegt bei diesen Spektren tiefer als die Grenze *4s*, und zwar sind die Differenzen dieser beiden Grenzen wieder aus den nächsthöheren Funkenspektren Sc III und Ti IV bekannt. Da wir bevorzugt immer die Zustände zu erwarten haben, die *der Abtrennung des zuletzt und am schwächsten gebundenen Elektrons* entsprechen und diese als Termfolgen also gegen die *niedrigste* Grenze konvergieren, so erklärt diese Überlegung ohne weiteres, weswegen bei Sc II und Ti III gerade die Liniengruppen bevorzugt auftreten müssen, die den Kombinationen zwischen den *anormalen Termen* bei Ca I, Sr I und Ba I entsprechen. Wir wollen hier nicht mehr auf die Deutung der einzelnen Liniengruppen eingehen, sondern uns darauf beschränken, die aus ihrer Analyse folgenden Terme zu besprechen.

Die Anordnung der Niveaufiguren. Die Niveauschemata der Spektren Sc II und Ti III stellen wir dar in den Fig. 160 und 161, II. Bei der großen Zahl der vorhandenen Terme ist es nicht mehr möglich, die Tripletterme wie bisher einzeln auf drei Vertikalen nebeneinander abzutragen, vielmehr sind je drei zu einem Triplett gehörige Terme auf einer einzigen Vertikalen abgetragen. Die Aufspaltung der Tripletterme ist dort, wo es möglich war, durch drei übereinandergezeichnete horizontale Striche oder, wo eine Trennung nicht mehr zeich-

nerisch durchführbar war, nur durch die Dicke dieser Striche angedeutet. Die neben den Termniveaus angebrachten Bezeichnungen entsprechen denen der Originalarbeiten. Oben über der Seriengrenze sind die Russell-Saundersschen Symbole mit den inneren Quantenzahlen angegeben. Bei der großen Zahl der Linien und Liniengruppen ist es, wenn die Figuren einigermaßen übersichtlich bleiben sollen, nicht mehr möglich, die den einzelnen Linien oder Liniengruppen entsprechenden Übergänge in die Figur einzutragen. Wir haben daher durch Klammern die Terme zu Termgruppen zusammengefaßt und durch Verbindungslinien nur die Kombinationen dieser Termgruppen unter Angabe des Wellenlängenbereiches, in den die Linien fallen, angedeutet. Dabei ist natürlich zu bedenken, daß zwischen diesen Termgruppen nicht sämtliche Übergänge zwischen allen Einzeltermen, sondern nur die auftreten, die nach den Auswahlregeln gestattet sind. Gelegentlich sind selbstverständlich auch nicht einmal sämtliche „erlaubte“ Kombinationen vollständig beobachtet.

Das Niveauschema des Sc II-Spektrums. Betrachten wir zunächst das Termsystem des Sc II in Fig. 160, II, so sehen wir, daß der tiefste Term des ganzen Systems ein 3D -Term (a^3D) ist, über dem dicht ein 1D -Term (a^1D) liegt. Das sind gerade die Terme, die wir zu erwarten haben, wenn zu dem *in einer 3d-Bahn gebundenen 19. Elektron ein 20. Elektron in einer 4s-Bahn hinzukommt*, und es kann kein Zweifel bestehen, daß diese Terme so zu deuten sind. Um etwa $60\,000\text{ cm}^{-1}$ höher liegen wieder ein 1D - und 3D -Term (in Fig. 160, II mit c^1D und b^3D bezeichnet), die, soweit beobachtet bzw. beobachtbar, mit denselben Termen kombinieren wie die tiefen Terme. Diese Terme müssen als *zweites Glied der gegen die Grenze 3d konvergierenden Termfolge 3d ms* aufgefaßt werden. Sie entsprechen also bei Sc II speziell der Elektronenanordnung $3d\,5s$. Aus diesen beiden Gliedern einer Termfolge läßt sich die ungefähre Lage der Grenze $3d$ berechnen. Für den tiefsten Term a^3D ergibt sich so der Wert $104\,198\text{ cm}^{-1}$ (der natürlich nicht sehr genau ist), entsprechend einer Ionisierungsspannung von 12,84 Volt.

Um etwa $20\text{--}30\,000\text{ cm}^{-1}$ höher als der Grundterm liegt eine Gruppe von Termen, die mit starken Linien sowohl mit den tiefen wie auch mit den höheren 1D - und 3D -Termen kombinieren. Es sind dies die Terme a^1P , a^1D' , a^1F , a^3P , a^3D'

und a^3F in der Bezeichnung von RUSSELL und MEGGERS. Wie wir schon früher (S. 229) gezeigt haben, sind die Terme

$$\begin{array}{ccc} {}^1P & {}^1D & {}^1F \\ {}^3P & {}^3D & {}^3F \end{array}$$

zu erwarten, wenn das eine der Valenzelektronen in einer d - und das zweite in einer p -Bahn gebunden ist. Wir haben also hier in erfreulicher Vollständigkeit die Terme vor uns, die der Elektronenkonfiguration $3d\ 4p$ entsprechen. Unter diesen sind die Triplettterme a^3P , a^3D' und a^3F das vollständige Analogon zu den anomalen Termen, die wir früher bei Ca I, Sr I und Ba I mit p'' , d' und f'' bezeichnet haben. In ihrer Kombination mit den a^3D -Termen geben sie natürlich auch zur Entstehung ganz analoger Liniengruppen Veranlassung, wie wir sie bei den Erdalkalien ausführlich besprochen haben. Höhere Terme dieser Gruppe sind nicht bekannt.

Die Terme der Gruppe $3d\ 4p$ kombinieren wieder mit zwei weiteren Termgruppen, von denen die eine tief, nur wenig höher als die Grundterme, die andere hoch, etwa in der Höhe der $3d\ 5s$ -Terme liegt. Für die tiefliegende Gruppe haben wir die Terme

$${}^1S\ {}^1D\ {}^1G\ {}^3P\ {}^3F,$$

für die höher liegende Gruppe die Terme

$$\begin{array}{ccccc} {}^1S & {}^1P & {}^1D & {}^1F & {}^1G \\ {}^3S & {}^3P & {}^3D & {}^3F & {}^3G. \end{array}$$

Die tiefliegende Gruppe enthält also gerade die Terme, die bei der Konfiguration $3d\ 3d$ zweier äquivalenter d -Elektronen zu erwarten sind, während die höhere Gruppe alle die Terme enthält, die aus der Zusammenwirkung zweier nicht äquivalenter d -Elektronen entstehen können (siehe S. 225). Diese letzteren entsprechen also fraglos der Anordnung $3d\ 4d$, und aus der Anordnung der Fig. 160, II ist ersichtlich, welche Terme der höheren Gruppe als zweite Glieder der Termfolgen zu betrachten sind, zu denen die $3d\ 3d$ -Terme die Anfangsglieder bilden. Das Auftreten der beobachteten Terme und das Ausfallen der 1P -, 1F -, 3S -, 3D - und 3G -Terme für die Konfiguration $3d\ 3d$ bedeutet eine glänzende Bestätigung für die theoretische Vorstellung über das Zustandekommen solcher Terme und insbesondere für die Richtigkeit des Paulischen Prinzips. Ungefähr in der Mitte zwischen den beiden eben genannten

Termgruppen liegt noch ein mit b^3P bezeichneter Term, der in starken Linien mit dem Grundterm a^3D kombiniert, aber nicht mit den Termen der Gruppen $3dmd$ und $3dmp$. Hieraus und aus seiner Lage können wir schließen, daß dieser Triplett- P -Term der Elektronenkonfiguration $4s4p$ entspricht. Hier ist also das 19. Elektron von einer $3d$ -Bahn auf eine $4s$ -Bahn angehoben und das 20. Elektron in einer $4p$ -Bahn angelagert. Dieser Term entspricht also dem tiefsten Term der normalen Triplett- P -Termfolge im Spektrum Ca I. Wenn wir ihn als tiefsten Term der Folge $4smp$ auffassen, so konvergiert diese Folge natürlich nicht gegen die Grenze $3d$ der bisherigen Terme, sondern gegen die Grenze $4s$, die, wie aus der Fig. 160, II ersichtlich ist, um 25537 cm^{-1} über der $3d$ -Grenze liegt. Dieser Term ist der einzige, der von dem Termsystem, das wir bei Ca I das normale genannt haben und dessen Kombinationen zu den stärksten und am leichtesten anregbaren Linien Veranlassung gaben, noch übriggeblieben ist. Allerdings müssen wir darauf hinweisen, daß auch die Grundterme $3d4s^1D$ und 3D als zu dem „normalen“ System gehörig gerechnet werden können. Sobald zwei Valenzelektronen sich als Leuchtelektronen betätigen und in Bahnen mit verschiedenem l gebunden sind, können wir ja von jedem solchen Zustande aus zwei Termfolgen konstruieren, je nachdem ob wir das eine oder das andere Elektron auf höhere Quantenbahnen heben. Fassen wir die Terme $3d4s$ auf als Grundterme der Folge $md4s$, so konvergiert diese Folge natürlich auch gegen die Grenze $4s$.

Schließlich ist im Sc II-Spektrum noch ein mit c^3P' bezeichneter Term bekannt, der höher liegt als alle anderen bisher bekannten Terme und mit b^3P kombiniert. Dieser Term entsteht aus b^3P , indem nun auch das innere Elektron auf eine $4p$ -Bahn gehoben wird. Er ist also das vollständige Analogon zu den p' -Termen der Spektren Mg I, Al II usw., und die Kombination $b^3P - c^3P'$ entspricht den pp' -Gruppen dieser Spektren. Dieser Term gehört also zu der Konfiguration $4p4p$ und bildet den Grundterm einer Folge, die weder gegen die $3d$ -, noch die $4s$ -, sondern gegen die aus der Figur ersichtliche noch wesentlich höher liegende Grenze $4p$ konvergiert.

Das Niveauschema des Ti III-Spektrums. Wenn wir zu der Besprechung der Ti III-Spektrums übergehen, so ergibt auch hier

die Analyse, wie Fig. 161, II zeigt, Terme, die, denen von Sc II völlig analog, den Konfigurationen $3d4s$, $3d4p$, $3d3d$, $3d4d$ und $4s4p$ zugeordnet werden müssen. Allerdings sind die Terme nicht mit der Vollständigkeit wie bei Sc II bekannt, insbesondere fehlen die Singuletterme der Konfiguration $3d4d$. Worauf wir aber besonders hinweisen müssen, ist die Verschiebung in der relativen Lage der Terme, die gegenüber Sc II eingetreten ist. *Der tiefste Term* des ganzen Spektrums ist jetzt nicht mehr der Term $3d4s^3D$, sondern *der Term* $3d3d^3F$ (in der Fig. 161, II mit a^3F' bezeichnet). Während also für Sc ($Z = 21$) das 20. Elektron im Normalzustande noch in einer $4s$ -Bahn gebunden wurde, wird bei Ti ($Z = 22$) auch das 20. Elektron im Normalzustande in einer $3d$ -Bahn angelagert. Wir haben hier also einen ganz analogen Fall, wie wir ihn früher bei der Bindung des 19. Elektrons kennengelernt und ausführlich besprochen haben. Mit wachsender Kernladungszahl überwiegt immer mehr die Bindung der $3d$ -Elektronen die der $4s$ -Elektronen, die sich bei kleineren Kernladungszahlen zuerst anlagern, und damit ergibt sich die allmähliche Auffüllung der Schale der dreiquantigen Elektronen, die, wie wir wissen, beim Cu^+ -Ion vollendet ist.

Das Moseleydiagramm für die Bindung des 20. Elektrons. Wie die Verhältnisse bei der Bindung des 20. Elektrons im einzelnen liegen, ersehen wir wieder am besten aus dem Moseleydiagramm, das wir für die Folge der drei Spektren Ca I, Sc II und Ti III zeichnen können und in Fig. 43, I darstellen. Für welche Terme hier die $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ -Werte in Abhängigkeit von Z aufgetragen sind, ist auf der rechten Seite der Figur angegeben. Es war natürlich nicht möglich, für alle Terme, die z. B. zu den Elektronenkonfigurationen $3d4p$ und $3d4d$ gehören, die Geraden zu zeichnen. Diese würden teilweise so dicht nebeneinander liegen, daß sie sich in der Figur nicht nebeneinander zeichnen ließen. Wir haben deshalb nur einige charakteristische Terme aus diesen Gruppen ausgesucht. Sämtliche benutzten Termwerte, auch die von Ca I, sind auf die Grenze $3d$ bezogen, da wir aus dem Diagramm ersehen wollen, wie sich die Bindung des 20. Elektrons ändert, wenn wir dieses in verschiedenen Quantenbahnen an ein in einer $3d$ -Bahn gebundenes 19. Elektron anlagern. Wie Fig. 43, I zeigt, sind die *Moseleygeraden*, die der Bindung des 20. Elektrons in

einer vierquantigen Bahn entsprechen (also $4s, 4p, 4d$), alle unter sich *nahezu parallel*. Das Gesetz der irregulären Dubletts bleibt also auch für diese Terme erhalten. Wenn wir die $\left| \frac{\nu}{R} \right|$ -Werte wieder durch eine Formel

$$\left| \frac{\nu}{R} \right| = \frac{Z_a + s_a}{n}$$

darstellen, so unterscheiden sich die Termwerte für die vielen verschiedenen vierquantigen Zustände wieder lediglich durch die Werte von s_a .

Wie Fig. 43, I zeigt, sind die Geraden für die Bindung des Elektrons in einer vierquantigen Bahn alle auch annähernd parallel zur gestrichelten Geraden $n = 3$. Es ist also $n - \bar{n}$ etwa gleich 1, so wie es ähnlich schon bei der Bindung des 19. Elektrons der Fall war. Die Gerade für den Term $3d\ 3d^3P$ steigt dagegen wesentlich steiler an und ist nahezu parallel zur gestrichelten Geraden $n = 2$, wie wir es erwarten, wenn auch für diesen Term

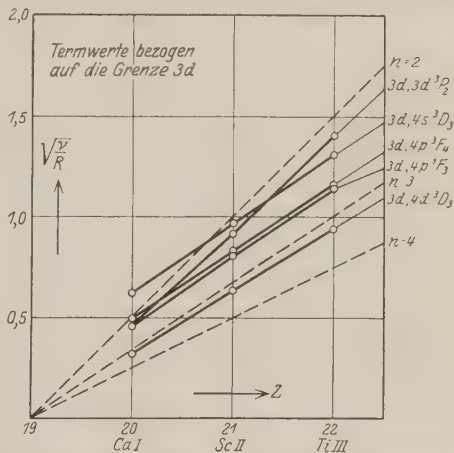


Fig. 43, I. Moseley-Diagramm für die Bindung des 20. Elektrons.

Geraden $n = 2$, wie wir es erwarten, wenn auch für diesen Term $n - \bar{n}$ gleich 1 sein soll. Für Ca I ($Z = 20$) liegt der $\left| \frac{\nu}{R} \right|$ -Wert des $3d\ 3d$ -Termes wesentlich tiefer als der $\left| \frac{\nu}{R} \right|$ -Wert des $3d\ 4s$ -Termes und zwar etwa in der Höhe der $3d\ 4p$ -Termes. Infolge des steileren Anstieges der Geraden für den Term $3d\ 3d$ liegt der Punkt der Geraden bei Sc ($Z = 21$) schon dicht unter dem Punkte für den $3d\ 4s$ -Term und zwischen Sc und Ti, überschneidet die Gerade für $3d\ 3d$ die für $3d\ 4s$, und von Ti an ist die Bindung des 20. Elektrons in einer $3d$ -Bahn wesentlich fester als in einer $4s$ -Bahn.

§ 2. Die Spektren Y II und La II.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den Spektren Sc II und Ti III erwarten wir bei den entsprechenden Elementen in den höheren Horizontalreihen des periodischen Systems, also bei den Funkenspektren der Elemente, die auf Sr und Ba folgen. Von diesen sind bisher nur die Spektren Y II und La II mit einiger Vollständigkeit analysiert. Wie wir früher (S. 168 und 169) bereits gezeigt haben, liegen bei der Bindung des 37. bzw. 55. Elektrons die Verhältnisse ganz analog wie bei der Bindung des 19. Elektrons. Während diese Elektronen bei Rb und Sr bzw. Cs und Ba im Normalzustande noch in $5s$ - bzw. $6s$ -Bahnen gebunden sind, überwiegt von Y bzw. La an die Bindung in einer $4d$ bzw. $5d$ -Bahn. Die Spektren Y II und La II entstehen also dadurch, daß sich an das 37. bzw. 55. in einer d -Bahn gebundene Elektron ein 38. bzw. 56. anlagert. Wir haben hier also genau dieselben Terme zu erwarten wie bei Sc II.

Das Niveauschema des Y II-Spektrums. Fig. 162, II stellt die bekannten Terme des Y II-Spektrums dar. Wir sehen, daß sich dieselben charakteristischen Termgruppen ergeben wie bei Sc II, die der Anlagerung eines s -, p - oder d -Elektrons entsprechen. Allerdings sind dieselben nicht in der Vollständigkeit bekannt wie bei Sc II, aber an der Richtigkeit der in der Figur gegebenen Zuordnung kann kein Zweifel bestehen. Der tiefste Term des ganzen Spektrums ist wie bei Sc II der $4d\ 5s^3D$ -Term.

Das Niveauschema des La II-Spektrums. Auch im La II-Spektrum sind, wie Fig. 163, II zeigt, die Terme in einiger Vollständigkeit bekannt, die der Anlagerung des letzten Elektrons in einer $6s$ -, $6p$ - und $5d$ -Bahn entsprechen. Bemerkenswert ist dabei, daß jetzt der tiefste Term des ganzen Spektrums nicht mehr der Bindung des $6s$ -Elektrons, sondern der Bindung des $5d$ -Elektrons entspricht. Der Term a^3F_2 , der zu den Termen der Konfiguration $5d\ 5d$ gehört, liegt ein wenig tiefer als der Term a^1D , der der tiefste zur Konfiguration $5d\ 6s$ gehörende ist. Es tritt hier also schon bei La das ein, was wir aus Analogie zu Sc II und Ti III erst bei dem nächsten Element Ce erwarten würden. Aus Fig. 163, II ist weiterhin ersichtlich, daß bei La II noch eine neue Gruppe von relativ hochliegenden Termen bekannt ist, die bei den bisherigen analogen Spektren nicht gefunden wurde. Die

Terme dieser Gruppe kombinieren stark mit denen der Gruppe $5d\,5d$, aber auch mit denen der Gruppe $5d\,6s$. Die vermutliche Deutung dieser Terme ist die, daß sie der *Konfiguration* $5d\,4f$ ihre Entstehung verdanken. Entsprechend der vektoriellen Zusammensetzung der Impulsvektoren der beiden Valenzelektronen mit $l = 2$ und $l = 3$ sind hier sowohl im Singulett- wie im Triplett-system folgende Terme zu erwarten:

$$P, D, F, G, H.$$

Wenn auch nicht alle diese Terme beobachtet sind, so sind andererseits auch keine Terme vorhanden, die dieser Deutung widersprechen würden. Allerdings bedeutet die Tatsache, daß diese Terme stark mit den Termen $5d\,6s$ kombinieren, eine Durchbrechung der Auswahlregel. Es würde das Δl des springenden Elektrons gleich 3 sein. Wir glauben aber nicht, daß dieser Umstand als ernstliches Bedenken gegen die vorgeschlagene Deutung gewertet werden muß. Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß in den Spektren Vorstöße gegen die Auswahlregeln um so häufiger auftreten, je höher das Atomgewicht ist. Daß bei La II Terme, die der Bindung eines $4f$ -Elektrons entsprechen, in relativ niedriger Lage (nur wenig höher als die Terme der Konfiguration $5d\,6p$) auftreten, ist ein Anzeichen dafür, daß jetzt *die Bindung der $4f$ -Elektronen so stark wird, daß sie in merkliche Konkurrenz mit den $6s$ - und $5d$ -Elektronen treten können*. In der Tat beginnen ja hinter La die seltenen Erden, bei denen die $4f$ -Elektronen in den Atomen angelagert werden.

Weder in Y II noch in La II sind Terme bekannt, die als höhere Glieder der zu erwartenden Termfolgen gedeutet werden könnten. Die Absolutwerte der Terme oder die Ionisierungsspannungen lassen sich daher nicht berechnen. Bei dieser Sachlage ist es üblich, den Wert des tiefsten Termes gleich Null zu setzen und als Wert der höhergelegenen Terme ihre Differenz gegen diesen anzugeben, die ja aus der Analyse des Spektrums bekannt ist. Dementsprechend haben wir in den Fig. 162 und 163, II eine beim tiefsten Term mit Null beginnende, nach oben wachsende Frequenzskala angebracht. Die Lage des oberen Grenzniveaus ist in der schätzungsweise zu erwartenden Höhe von $100\,000\text{ cm}^{-1}$ angebracht. Sie kann in Wirklichkeit natürlich wesentlich anders liegen.

Schlußbemerkung.

Von den Spektren der Atome und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen stehen nun zur Behandlung aus nur noch die Spektren der Atome und entsprechenden Ionen *mit drei Valenzelektronen in den langen Horizontalreihen* des periodischen Systems. Von diesen sind z. B. die Spektren Sc I und Ti II sehr gut bekannt. Ihr Charakter weicht aber von dem der Erdmetalle in noch stärkerem Maße ab als der der zuletzt behandelten Spektren von dem der Erdalkalien. Die Ursache ist dieselbe wie bei den Spektren Sc II und Ti III, nur haben wir es dann nicht nur mit dem *Zusammenwirken* von zwei, sondern von *drei Elektronen* zu tun, die unter Umständen alle drei in Bahnen mit $l > 0$ gebunden sein können. Das hat zur Folge, daß auch in diesen Spektren der für die Bogenspektren der Erden noch typische Seriencharakter völlig zurücktritt. Diese Spektren sind in noch stärkerem Maße sogenannte „*Multiplettspektren*“, und es treten in ihnen nicht nur *Dubletts* auf, wie wir sie vorzugsweise bei den Bogenspektren der Erdmetalle haben, sondern neben diesen auch *Quartetts*. Da die Behandlung der Spektren mit höheren Multiplizitäten über den beabsichtigten Rahmen dieses Buches hinausgeht, wollen wir auf die Besprechung dieser Spektren verzichten. Es ist dies auch um so weniger notwendig, als diese Spektren und die ihnen zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten eine besonders ausführliche Darstellung in dem Buche von F. HUND (Bd. IV dieser Sammlung) erfahren haben.

Ein weiterer Grund, die komplizierten Multiplettspektren hier nicht zu behandeln, ist der, daß *das graphische Verfahren zur Darstellung der Gesetzmäßigkeiten der Spektren*, das in diesem Buche vorzugsweise verwendet worden ist, bei diesen Spektren immer mehr *versagt*. Die Zahl der Linien wird so groß, daß es, wie wir schon bei den zuletzt behandelten Spektren gesehen haben, nicht mehr möglich ist, die einzelnen Linien als Übergänge zwischen den einzelnen Termen einzutragen. Damit wird aber der eigentliche Zweck dieser Figuren, sowohl über die Größe der Terme wie auch über die Wellenlängen der Linien einen Überblick zu geben, illusorisch. Wollte man Figuren dieser Spektren zeichnen, in denen alle Wellenlängen enthalten sind, so müßten sie, wenn sie einigermaßen übersichtlich bleiben sollen, ein viel größeres

Format haben als das dieses Buches. Die einzige rationelle Form, die komplizierten Spektren in kleinem Maßstabe darzustellen, ist die, welche F. HUND bereits in seinem Buche verwendet hat, bei der nur die Terme aufgetragen werden und auf die Einzeichnung der Linien als Übergänge zwischen denselben völlig verzichtet wird. Um aber auch dem Spektroskopiker die Möglichkeit zu geben, von den Termen jederzeit in bequemer Form zu den Linien des Spektrums, die für ihn ja einzig und allein Gegenstand der Beobachtung sind, zurückzufinden, müßten diese Termfiguren in enger Verbindung stehen mit tabellarischen Zusammenstellungen der Wellenlängen und Frequenzen der Linien. Eine solch *kombinierte graphisch-tabellarische Zusammenstellung der Multiplettspektren* wird in dem Augenblick am Platze sein, wo die zur Zeit noch immer in rapidem Fortschritt begriffene Analyse dieser Spektren zu einem gewissen Abschluß gekommen ist und vor allem in der Frage der Bezeichnung der Terme eine noch ein wenig weitergehende Einigung unter den Spektroskopikern erzielt worden ist.

Auch für die Spektren, die in diesem Buche behandelt, aber in den Tabellenwerken von FOWLER und PASCHEN-GÖTZE noch nicht enthalten sind, wäre eine tabellarische Zusammenstellung sehr erwünscht. Wir haben, entsprechend dem ganzen Charakter dieses Buches, darauf verzichtet, ausführliche Zahlentabellen in dasselbe aufzunehmen, zumal dadurch der Umfang desselben zu groß geworden wäre. Auch glauben wir, daß die bisherigen Herausgeber der Tabellenwerke berufenere Autoren für diese Aufgabe sind.

Namen- und Sachverzeichnis.

Die einzelnen Spektren sind in diesem Verzeichnis nicht aufgeführt. Die Seite des Textes, auf der ein bestimmtes Spektrum besprochen wird, findet der Leser unter der Figur des betreffenden Spektrums in Band II angegeben.

Abschirmungskonstante 154ff.
 Absorption 48, 106, 107, 116, 123, 142.
 Absorptionsbandkanten 142ff.
 Abtrennungsarbeit 4.
 Alkalibogenspektren 38, 52ff.
 Anregungsbedingungen 207ff.
 Anregungsspannung 12, 49, 151.
 Aufbauprinzip, BOHRsches 66.
 Auswahlregel für j 32, 56, 57, 82, 91;
 — für k 16, 50, 54, 118; — für l 32, 118; — für L 202, 203, 219.
 — von HEISENBERG 203, 204, 219, 225, 230.
 BACK, E. 91, 110, 180.
 Balmerreihe 8, 32.
 Bergmannserie 53ff., 76ff.
 BLEEKER, C. E. 61.
 Bogenspektren der Alkalien 38, 52ff.
 — der Erdalkalien 75ff.; — der Erdmetalle 122ff.
 Bogenspektrum 46.
 BOHR, N. 2, 3, 5, 10, 14, 16, 22, 48, 125, 127, 130, 153, 222.
 BOHRsche Atomtheorie 2ff.
 BONGERS, J. A. 61.
 BORN, M. 13.
 BOWEN, J. S. 67, 86, 103, 122, 124, 160, 182, 187, 188, 212, 217.
 BRACKETT, F. S. 9, 18.
 BURGER, D. 111.
 BURGER, H. C. 60, 61, 86, 111, 191.

CARTER, N. M. 55.
 CARROLL, J. A. 74, 206.

CATALAN, M. 231.
 CHENAULT, R. L. 205, 209.
 COSTER, D. 146, 153.
 DANNMEYER, F. 61.
 DATTA, S. 54.
 dd'-Gruppe 228.
 D-Linien 53.
 DONAT, K. 100, 101, 105.
 DORGELO, H. B. 60, 61, 86, 191.
 Dublett, irreguläres oder Abschirmungs- 155, 192, 212; — reguläres 156.
 Dublettstruktur der Alkalibogenspektren 52ff.; — der Bogenspektren der Erdmetalle 122ff.; — der Röntgenspektren 147; — der Spektren von H und He⁺ 26ff.
 Dublett, zusammengesetztes 55, 56.
 Duplizität der d-Terme 54; — der f-Terme 55; — der p-Terme 52, 53.
 EDDINGTON, A. 103.
 Elektronen, äquivalente 126, 225, 234.
 Elektronenstoß 12, 49, 116.
 Elektron, rotierendes 27ff.
 Emission einer Spektrallinie 2.
 Energieskala 5.
 Feinstruktur der Balmerlinien 13ff.; — der He⁺-Linien 23ff.
 Feinstrukturkonstante 15.
 Fluoreszenz des Hg-Dampfes 96ff.; —, sensibilisierte 100.

- FOOTE, P. D. 205, 209.
 FOWLER, A. 6, 45, 51, 52, 67, 71, 86, 103, 124, 241.
 Fowlerserie 23ff.
 FOWLER, H. W. 55.
 FRANCK, J. 49, 117.
 Frequenzbedingung, BOHRsche 2ff.
 Frequenzskala 5, 12.
 FÜCHTBAUER, CH. 96ff.
 FUES, E. 209.
 FUKUDA, M. 102, 103.
 Funkenspektren, alkaliähnliche 65;
 —, erdalkaliähnliche 86; —, erdmetallähnliche 124.
- Gesamtimpulsmoment 28, 62.
 GIBBS, R. C. 169.
 GÖTZE, R. 6, 40, 45, 51, 52, 71, 188, 220, 241.
 GOUDSMIT, S. 27, 28, 33, 36, 93, 108 159.
 GREEN, J. B. 206.
 Grenzterme 10, 44.
 GROTRIAN, W. 103, 123.
- HANSEN, G. 18, 20, 21, 32, 34, 111ff.
 HANSEN, H. M. 102, 112, 119.
 Hauptquantenzahl 10, 50, 51, 127ff.
 Hauptserie 40ff., 76ff.
 HEISENBERG, W. 27, 29, 115, 118, 120, 121, 181.
 HERTZ, G. 155.
 HERZBERG, G. 8.
 HÖNL, H. 60, 61, 86.
 HOUSTON, W. V. 18, 111ff.
 HUND, F. 27, 73, 125, 134, 136, 137, 179, 221, 225, 240.
- Intensität der Feinstrukturkomponenten von H und He⁺ 33ff.
 Intensitäten der Tripletlinien 85.
 Intensitätsabfall in einer Serie 61.
 Intensitätsregeln, qualitative 59, 85; —, quantitative 60, 86.
 Interkombinationen 90, 117.
 Intervallregel, LANDÉsche 184ff.
- Ionisierungsarbeit 4.
 Ionisierungsspannung 12, 49, 116, 121, 152, 223.
 JORDAN, P. 27, 29, 49, 117.
- KELLNER, G. W. 121, 174.
 KENT, N. A. 18, 32.
 Kernladung 10.
 Kernladungszahl 10, 66; —, äußere 68.
 KNIPPING, P. 117.
 Kombinationsprinzip 1, 2.
 Kombinationsserien 72.
 KOSSEL, W. 66, 142.
 KRAMERS, H. A. 16.
 KRONIG, R. DE L. 60, 61, 86.
- LANDÉ, A. 27, 91, 180, 181, 187.
 LANDÉsche Formel 180, 181; — Intervallregel 184ff.
 LANG, R. J. 74, 206, 231.
 Lafterme 10.
 Laufzahl 10, 39ff., 50, 51.
 Lebensdauer 11, 101ff., 117.
 Leuchtelektron 3.
 LOHMANN, W. 110.
 LORING, R. A. 206.
 LYMAN, TH. 8, 116, 117.
 Lymanserie 8, 32.
- MADDELUNG, E. 42, 89.
 MCCURDY, W. H. 109.
 MAIN SMITH, J. D. 126, 145.
 MEGGERS, W. 231, 234.
 MEISSNER, K. W. 55, 58.
 Metastabile Zustände 101ff., 116.
 MILLIKAN, R. A. 67, 86, 160, 182, 187, 188, 212.
 Mitbewegung des Kernes 10, 23.
 MOSELEYSches Gesetz 153, 160ff., 196, 207, 215, 236.
 Multiplettspektren 240.
- Nebel, galaktische 103, 104.
 Nebenserien 41ff., 76ff.
 n_k -Klassifikation 14, 15, 23, 49, 50.
 $n_{l,j}$ -Klassifikation 29, 62.

Niveauschema 5ff.

Normalzustand 12, 122.

ORNSTEIN, L. S. 60, 61, 111, 191.

ORTHMANN, W. 106.

PASCHEN, F. 6, 8, 9, 22, 24ff., 36, 40, 45, 46, 51, 52, 67, 69, 70ff., 86, 87, 108, 110, 116, 119, 188, 212, 241.

Paschen-Backeffekt 22, 37, 110.

PAULING, L. 173.

Pauliprinzip 78, 125ff., 225, 234.

PAULI, W. 27, 150.

PEARSON, H. 18, 32.

Periheldrehung 13.

Periodisches System 129ff.

PFUND, A. H. 9, 19.

Pickeringserie 23.

POETKER, A. H. 9.

POPOW, S. 220 226.

pp'-Gruppen der Dublettspektren 210ff.; — der Triplettsspektren 188ff.; — in Absorption 209.

PRINGSHEIM, P. 96, 106.

Quantenmechanik 27, 29, 115, 121.

Quantenzahl, innere 56ff., 80ff.; — j 28ff.; k , azimuthale 14, 50, 70; — l 28, 62, 70; — L 198ff.; — n^* , effektive 47, 70, 128, 130; — s 28.

RAYLEIGH, Lord 103, 106.

REICHE, F. 117.

Relativitätstheorie 13.

Resonanzlinie 90.

Ritz-Paschenserie 8, 18.

RITZ, W. 1, 39.

Röntgenspektren 141ff.

RUARK, A. E. 204, 208.

RUNGE, C. 44, 108.

RUSSELL, H. N. 45, 198, 220ff., 231, 234.

RYDBERG, J. R. 1, 39, 51, 55, 74, 78, 88, 220, 226.

Rydbergfrequenz 9.

Rydbergkorrektur 39ff.

VON SALIS, G. 74.

Satellit 56.

SAUNDERS, F. A. 45, 198, 220ff.

SAWYER, R. A. 74, 86, 204, 207.

SCHRÖDINGER, E. 87, 130.

SCHÜLER, H. 119, 130, 121, 174.

SCHUSTER, A. 44, 78.

Serie 7ff.

Seriengrenze 9; — der p'-Terme 194, 214.

SHRUM, G. M. 55.

SIEGBAHN, M. 142, 147.

Singulettssystem 75ff.

SLATER, J. C. 27, 108, 121.

SOMMERFELD, A. 5, 13ff., 18ff., 22, 24ff., 33, 35, 36, 50, 57, 58, 60, 61, 66, 86, 146, 158, 190.

SOMMER, L. A. 117.

STARK, J. 118.

Stöße zweiter Art 99.

STONER, E. C. 125, 126, 145.

System, periodisches 129 ff.

TAKAMINE, T. 102, 106, 119, 205, 209.

Tauchbahn 130.

TAYLOR, L. B. 18, 32.

Terme 1, 3ff.; —, anomale und gestrichene 188ff., 200ff.; —, negative 205; —, regelrechte und verkehrte 57, 58, 110, 113, 120.

Termfolge 9, 46.

Termformeln 39.

Termsymbol, das vollständige 201; — der gestrichenen Terme 194.

Termsymbole, PASCHENSche 45, 51, 64, 149, 176; —, RUSSELL-SAUNDERSche 45, 63, 71, 92, 128, 149, 176, 198, 199, 216.

THOMSON, J. 129.

Triplettssystem 75ff.

Triplet, zusammengesetztes 80ff., 227.

Übergangswahrscheinlichkeit 55, 106, 107, 118, 210.

- | | |
|--|---|
| <p>UHLENBECK, G. E. 27, 28, 33, 36, 93,
108, 159.</p> <p>UNSÖLD, A. 33, 35, 36, 121.</p> <p>Vakuumspektroskopie 69.</p> <p>Valenzelektron 38.</p> <p>VENKATESACKAR, B. 103, 106.</p> <p>„Verbotene“ Linien 54, 101 ff., 117,
118.</p> <p>Verschiebungssatz, spektroskopi-
scher 66.</p> <p>Voltskala 11, 49.</p> | <p>Weglänge, freie 104.</p> <p>Wellenzahl 1 ff.</p> <p>WENTZEL, G. 146, 221, 226.</p> <p>WERNER, S. 102, 119, 174.</p> <p>WHIDDINGTON, R. 8.</p> <p>WHITE, H. E. 169.</p> <p>WOOD, R. W. 8, 98 ff.</p>
<p>Zeemaneffekt 22, 26.</p> |
|--|---|
-

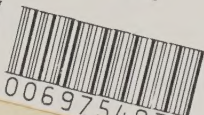
Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

65-1

535.84 G88 V01



a39001



006975497b

87192

